

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

KARLISSON RODRIGO DE ALMEIDA SOUSA

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE FILMES FINOS DE  
SEMICONDUCTORES ORGÂNICOS ATRAVÉS DE DINÂMICA  
MOLECULAR

CURITIBA

2020

KARLISSON RODRIGO DE ALMEIDA SOUSA

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE FILMES FINOS DE  
SEMICONDUCTORES ORGÂNICOS ATRAVÉS DE DINÂMICA  
MOLECULAR<sup>1</sup>

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marlus Koehler

CURITIBA  
2020

---

<sup>1</sup>Trabalho financiado pela Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES



CATALOGAÇÃO NA FONTE – SIBI/UFPR

---

S725s

Sousa, Karlisson Rodrigo de Almeida

Simulação computacional de filmes finos de semicondutores orgânicos através de dinâmica molecular [recurso eletrônico]/ Karlisson Rodrigo de Almeida Sousa. Curitiba, 2020.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação Física, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marlus Koehler

Trabalho financiado pela Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES

1. Polímeros conjugados. 2. Dinâmica molecular. 3. Física. I. Koehler, Marlus. II. Título.

CDD 530.413

---

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA - 40001016020P4

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **KARLISSON RODRIGO DE ALMEIDA SOUSA** intitulada: "**Simulação computacional de filmes finos de semicondutores orgânicos através de dinâmica molecular**", sob orientação do Prof. Dr. MARLUS KOEHLER, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Fevereiro de 2020.

MARLUS KOEHLER  
Presidente da Banca Examinadora

ALESSANDRA DE SOUZA BARBOSA  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

LUCIMARA STOLZ ROMAN  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AUGUSTO BATAGIN NETO  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE EST. PAULISTA JÚLIO DE  
MESQUITA FILHO)

LUCAS STORTI DE LARA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA)



*“Os que se encantam com a prática sem a ciência são como os timoneiros que entram no navio sem timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu destino”.*

LEONARDO DA VINCI.

*À minha família.*



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador, prof. Dr. Marlus Koehler, pelo auxílio e prontidão na execução deste trabalho e todo conhecimento compartilhado comigo nestes 4 anos de doutorado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná pela oportunidade de estudo e utilização de suas instalações.

À Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo essencial auxílio financeiro com a bolsa de estudos e auxílio financeiro nos congressos científicos.

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho de São Paulo (CENAPAD-SP) pela cessão de seus computadores, o que foi de extrema importância para realização da maioria dos cálculos desta tese.

Aos colaboradores do laboratório de Dispositivos NanoEstruturados (DiNE) vinculado ao departamento de física da Universidade Federal do Paraná, em especial o Dr. Leandro Benatto e a Dra. Luana Cristina Wouk de Menezes por toda colaboração e discussão sobre os temas relacionados a esta tese.

Aos colaboradores do Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM) vinculado ao departamento de física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Aos professores Márcio Henrique Franco Bettega (UFPR), Milton Massumi Fujimoto (UFPR), Cristiano Francisco Woellner (UFPR), Sergio d'Almeida Sanchez (UFPR), Alessandra de Souza Barbosa (UFPR), Lucimara Stolz Roman (UFPR), Augusto Batagin Neto (UNESP) e Lucas Stori de Lara (UEPG), que prontificaram-se a compor as bancas de qualificação, pré-defesa e defesa da tese. Todas as correções e sugestões fornecidas foram de grande importância para a forma final deste texto.

Também gostaria de agradecer às pessoas que direta ou indiretamente me ajudaram nesta caminhada, algumas desde a graduação, entre elas, o meu irmão e amigo João Pedro. A minha tia Diana Almeida e seu esposo, o enfermeiro Maurimar Martins Menezes. Os colegas de graduação Gelton Cordeiro Neves, Cláudio Júnior Sousa e Acássio Francisco da Silva Coelho. Os professores da graduação Gabriel de Lima e Silva, Samuel Nogueira Cerniak, Elson Alves de Moura e Israel Torres por todo apoio e incentivo a prosseguir na carreira acadêmica. Os meus amigos conterrâneos e novos memoráveis conhecidos no desenrolar destes estudos: Elton Alves de Moura, Edjan Alves da Silva, Edgar Huayra, Ali Nawaz, Carlos Fábio Oliveira Mendes, Amanda Carolina Mathias Siementkowski, Eduardo Luís Brugnago (o sempre disposto "consultor fortrânico"), Adriane da Silva Reis, Flavio Roberto Rusch, Flavio Prebianca, Edson Elias de Souza Filho, Ana Paula Mendonça, Isidro Cruz Cruz e Valber da Silva Gomes. A minha amiga e namorada, Janileide Vieira Gomes, pela paciência e companheirismo nos últimos anos.

Obrigado a todos(as) por fazerem parte desta etapa tão importante da minha vida.

## RESUMO

Nesta tese empregamos técnicas computacionais baseadas na dinâmica molecular clássica (DM) para estudar morfologias de filmes finos de materiais utilizados em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Nossa intenção é entender alguns fenômenos que ocorrem ao produzir esses filmes com diferentes métodos laboratoriais e fornecer uma alternativa para futuras explorações de novos materiais orgânicos visando seu uso em escala industrial. Portanto, discutimos três métodos diferentes usados em laboratório para controlar a morfologia de filmes finos. Num primeiro sistema discutido, estudamos os efeitos usando o aditivo 1,8-diiodooctano (DIO) na morfologia dos filmes de F8T2 depositados com solução de clorobenzeno. Ao adicionar o DIO há um aumento na densidade de conformações simétricas dos tiofenos ao longo da cadeia do F8T2, de acordo com resultados de colaboradores. Essas conformações aumentam o espectro de absorção de luz na região de comprimentos de onda mais longos. O segundo sistema discutido consiste no polímero doador de elétrons PTB7-Th processado com o solvente halogenado orto-diclorobenzeno em um caso e com o solvente não-halogenado ("verde") orto-metilanisol em outro caso. Quando comparamos as morfologias teórico-computacionais após as evaporações desses dois solventes, observamos algumas diferenças. Por exemplo, o solvente verde produz um filme fino com menor densidade de massa, maior rugosidade (importante na maximização da área de contato com o material aceitador) e, através de simulações em Monte Carlo (MC), verificamos uma maior mobilidade do buracos. No terceiro sistema estudamos a morfologia da mistura formada pela molécula doadora de elétrons DRCN5T e a molécula aceitadora C<sub>60</sub>. A evaporação do clorofórmio produz uma mistura uniformemente distribuída de moléculas aceitadoras e doadoras. Após a evaporação do solvente, realizamos tratamentos térmicos para verificar a influência de altas temperaturas na morfologia da mistura final. De acordo com a morfologia dos filmes reais, grupos de moléculas idênticas apareceram ao aplicar altas temperaturas. Os parâmetros para os cálculos de DM e MC foram obtidos usando cálculos da teoria do funcional de densidade para determinar as estruturas espaciais de mínima energia no estado fundamental. Em seguida, aplicamos os parâmetros de equilíbrio dessas estruturas otimizadas. Outros parâmetros foram obtidos do campo de força *Optimized Potentials for Liquid Simulations*. Eles foram usados nas equações de movimento de Newton durante o DM. Empregamos uma técnica computacional para extrair moléculas do sistema para simular a evaporação do solvente e, conseqüentemente, a produção do filme fino contendo apenas o soluto. Para este estudo, utilizamos o pacote GROMACS 5.1.4, criado inicialmente para DM de sistemas líquidos, o programa Gaussian 9.0 para obter parâmetros em química quântica e alguns resultados experimentais reportados na literatura e fornecidos por colaboradores.

Palavras-Chave: Dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Polímeros conjugados. Solventes. Dinâmica molecular clássica. DFT. Monte Carlo.



## ABSTRACT

In this thesis, we employ computational techniques based on classical molecular dynamics (MD) to study thin film morphologies of materials used in organic photovoltaic devices. We intend to understand some phenomena that occurred when producing these films with different laboratory methods and provide an alternative for future explorations of new organic materials aiming their use on an industrial scale. Therefore, we discuss three different methods used in the laboratory to control thin film morphology. In a first discussed system we studied the effects using the additive 1,8-diiodooctane (DIO) in the morphology of F8T2 films deposited using chlorobenzene solution. When adding DIO there is an increase in the density of symmetric conformations of the thiophenes along the F8T2 chain in agreement with the results of our collaborators. These conformations increase the light absorption spectrum for the region of longer wavelengths. The second discussed system consists of the electron donor polymer PTB7-Th processed with the halogenated *ortho*-dichlorobenzene solvent in one case and with the non-halogenated ("green") *ortho*-methylanisole solvent in another case. When we compare the theoretical-computational morphologies after the evaporations of these two solvents, we observe some differences. For example, the green solvent produces a thin film with lower mass density, higher roughness (an important property in maximizing the contact area with the electron acceptor material) and, using Monte Carlo (MC) simulations, we also verified a greater mobility of the holes. In the third system, we studied the morphology of the blend formed by the electron donor molecule DRCN5T and the acceptor molecule C<sub>60</sub>. The evaporation of chloroform produces a uniformly distributed blend of acceptor and donor molecules. After the solvent evaporation, we perform thermal treatments to check the influence of high temperatures on the final blend morphology. In agreement with the morphology of real films after annealing, clusters of identical molecules appeared when applying high temperatures. The parameters for MD and MC calculations were first obtained using density functional theory calculations to determine the spatial structures of minimal energy in the ground state. Then, we applied the equilibrium parameters of these optimized structures. Other parameters were obtained from the Optimized Potentials for Liquid Simulations force field. They were used in Newton's equations of motion during the MD. We employed a computational technique to extract molecules from the system to simulate solvent evaporation and, consequently, the production of the thin film containing only the solute. For this study we used the GROMACS 5.1.4 package, initially created for MD of liquid systems, the Gaussian 9.0 program to obtain parameters in quantum chemistry and some experimental results reported in the literature and provided by collaborators.

Keywords: Organic photovoltaic devices. Conjugated polymers. Solvents. Classical molecular dynamics. DFT. Monte Carlo.

## LISTA DE FIGURAS

1.1 - Conformações da molécula de bitiofeno. . . . .	20
1.2 - Representação esquemática da evolução do volume de simulação durante o processo de evaporação de solvente. As setas indicam que uma porcentagem fixa de solvente é removida entre as etapas de simulação. . . . .	22
1.3 - Fórmula estrutural dos materiais estudados nesta tese. . . . .	23
2.1 - Representações esquemáticas das interações entre as primeiras partículas vizinhas ao longo de uma molécula . . . . .	26
2.2 - Diâmetro característico $\sigma_{ij}$ de duas partículas interagentes $i$ e $j$ . . . . .	27
2.3 - Comportamento dos potenciais de Lennard-Jones e eletrostático . . . . .	28
2.4 - Representação esquemática da grade temporal dos algoritmos <i>leap-frog</i> e <i>velocity-Verlet</i> . . . . .	33
2.5 - Esquema de um algoritmo típico de DM . . . . .	34
2.6 - Convergência da temperatura $T$ em função do tempo (reduzido) empregando três diferentes termostatos em um sistema contendo 8000 partículas. . . . .	37
3.1 - Diferentes representações da molécula de CB tanto no modelo AA quanto no modelo UA e suas identificações de cada sítio . . . . .	42
3.2 - Energia torcional para ângulos diédricos dentro de anéis em geral . . . . .	44
3.3 - Representações da molécula de DIO . . . . .	45
3.4 - Energias potenciais de torção ao longo da molécula de DIO e suas consequentes distribuições de ângulos diédricos. . . . .	46
3.5 - Representação esquemática de um mero do F8T2 contendo as identificações de cada sítio utilizados nas interações não-ligadas. . . . .	48
3.6 - Evolução temporal de algumas propriedades durante a DM do solvente tiofeno no modelo UA. Note que a energia potencial total foi dividida por 10,0 para uma melhor visualização. . . . .	49
3.7 - Resultados obtidos para a varredura do potencial interplanar entre os anéis de tiofenos do F8T2 e a distribuição diédrica resultante da DM devido à implementação deste potencial . . . . .	50
3.8 - Esquema da molécula de fluoreno ligada ao bitiofeno no modelo UA e suas respectivas identificações . . . . .	51
3.9 - Resultados obtidos para interações interplanares entre o fluoreno e tiofeno . . . . .	52
3.10 -Evolução temporal da energia potencial total do sistema após a primeira extração de solvente clorobenzeno. . . . .	54



3.11 -Configurações instantâneas durante a DM do processo de evaporação de solvente do sistema F8T2/CB . . . . .	55
3.12 -Conformações entre os tiofenos do F8T2 imersos em CB . . . . .	56
3.13 -Energias intermoleculares providas das interações não-ligadas durante o processo de evaporação do CB . . . . .	56
3.14 -Configurações instantâneas das estruturas dos oligômeros ao longo da simulação de evaporação de CB . . . . .	57
3.15 -Ângulos diédricos médios entre tiofenos do F8T2 durante a evaporação simulada de CB . . . . .	58
3.16 -Ângulos diédricos acessados durante os primeiros e últimos momentos de simulação da evaporação de CB . . . . .	59
3.17 -Esquema da distribuição radial de pares. . . . .	60
3.18 -Distribuição radial de pares entre os átomos de cloro e enxofre presentes no CB e no F8T2, respectivamente. Os valores foram calculados no início da simulação de cada sistema. . . . .	60
3.19 -Absorção de luz no espectro visível para filmes finos processados com o solvente CB puro e com algumas concentrações iniciais do aditivo DIO e do aditivo OCT .	61
3.20 -Médias normalizadas das distâncias fim-a-fim de 1575 oligômeros no sistema F8T2/CB e de 100 oligômeros no sistema F8T2/CB:DIO durante o processo de evaporação simulada de solvente CB . . . . .	62
4.1 - Estruturas químicas do polímero PTB7-Th, de uma molécula de <i>o</i> -DCB e de uma molécula de <i>o</i> -MA . . . . .	66
4.2 - Evolução temporal do volume de simulação dos sistemas contendo 1000 moléculas de <i>o</i> -DCB e 1000 moléculas de <i>o</i> -MA . . . . .	67
4.3 - Evolução temporal da densidade de massa e da energia total por partícula durante a DM . . . . .	68
4.4 - Configuração instantânea de um oligômero PTB7-Th no modelo UA contendo 12 unidades de repetição . . . . .	69
4.5 - Representação das identificações de cada sítio dentro do polímero PTB7-Th usados em diferentes interações durante a DM . . . . .	70
4.6 - Evolução temporal da caixa de simulação durante o processo de evaporação simulada de solvente <i>o</i> -DCB nos tempos de 1,0 ns, 20,0 ns (figuras do centro) e 170,0 ns de simulação computacional em DM . . . . .	71
4.7 - Representação esquemática de superfícies de energia potencial das configurações nucleares de uma molécula no estado fundamental (neutro) e carregado positivamente	73
4.8 - Comportamento da integral de transferência de buracos para algumas distâncias calculadas e uma configuração instantânea do dímero na primeira distância medida	74

4.9 - Representação dos centros de massa ao longo da cadeia principal do polímero PTB7-Th baseada na localização dos orbitais HOMO. . . . .	75
4.10 -Evolução temporal de algumas energias durante o processo de evaporação simulada de solvente para ambos os sistemas . . . . .	77
4.11 -Comprimento de ligações químicas para determinados pares de partículas dentro dos oligômeros do PTB7-Th . . . . .	79
4.12 -Identificação das ligações covalentes envolvidas na análise da distribuição de comprimentos de ligações . . . . .	80
4.13 -Resultados para verificação da espessura dos filmes finos através da densidade de massa ao longo do eixo Z, média da distância fim-a-fim entre as pontas dos oligômeros e a área de superfície acessível ao solvente (SASA) em função do tempo normalizado de evaporação de solvente . . . . .	81
4.14 -Resultados de AFM da superfície dos filmes finos tratados com o solvente halogenado <i>o</i> -DCB e com o solvente verde <i>o</i> -MA . . . . .	83
4.15 -Coeficientes de difusão obtidos da média dos quadrados dos deslocamentos (MSD) medidos através de simulações em MC e medida experimental da mobilidade de buracos, obtida da corrente em função da tensão, para os filmes finos tratado com <i>o</i> -DCB (S1) e <i>o</i> -MA (S2). . . . .	86
5.1 - Estruturas otimizadas no estado fundamental das moléculas DRCN5T, fulereno (C <sub>60</sub> ) e clorofórmio (CHCl <sub>3</sub> ), respectivamente. . . . .	89
5.2 - Evolução temporal do volume durante a simulação do solvente clorofórmio no <i>ensemble</i> NPT e distribuição radial de pares entre os seus centros de massa. . . . .	90
5.3 - Análise das energias torcionais da molécula DRCN5T . . . . .	91
5.4 - Configurações instantâneas do processo de evaporação de solvente para alguns tempos de DM . . . . .	92
5.5 - Configurações instantâneas da evolução temporal de aproximação entre duas moléculas diferentes. O primeiro contato é realizado por uma das cadeias laterais (de azul) e em seguida pelas outras cadeias laterais, fazendo com que o C <sub>60</sub> (esferas vermelhas) seja atraído ou "pescado" em direção à cadeia principal (na cor verde) da molécula DRCN5T. . . . .	93
5.6 - Evolução temporal das diferentes temperaturas e densidades de massa da blenda DRCN5T:C <sub>60</sub> durante os tratamentos térmicos . . . . .	94
5.7 - Distribuição radial de pares entre centros de massa dos fulerenos (C <sub>60</sub> ) . . . . .	95
5.8 - Configurações instantâneas da blenda DRCN5T:C <sub>60</sub> logo após a evaporação simulada de solvente e após diferentes tratamentos térmicos . . . . .	95
A.1 - Evolução temporal da energia interna total por molécula e volume do solvente CB-AA no <i>ensemble</i> NPT durante a DM . . . . .	119

## LISTA DE TABELAS

2.1 - Alguns valores adaptados da tabela de parametrização OPLS disponível no diretório do pacote GROMACS. . . . .	40
3.1 - Valores adaptados da tabela OPLS para parametrização da molécula de CB-UA .	43
3.2 - Propriedades obtidas em DM do sistema contendo 1000 moléculas de CB-UA, pressão de 1,0 atm e temperatura de 298,15 K . . . . .	45
3.3 - Coeficientes do potencial R-B obtidos das curvas calculadas via DFT/ $\omega$ B97XD/LanL2MB para os diedros das pontas e central da cadeia do DIO. . . . .	46
3.4 - Parâmetros de LJ adaptados da tabela de parametrização OPLS, disponíveis no diretório do pacote GROMACS . . . . .	48
3.5 - Propriedades calculadas em DM no <i>ensemble</i> isotérmico-isobárico (com $P = 1,0$ atm) para o solvente tiofeno no modelo UA e valores experimentais . . .	49
4.1 - Parâmetros adaptados do campo de força OPLS para os solventes $\alpha$ -DCB e $\alpha$ -MA e para o polímero PTB7-Th . . . . .	66
4.2 - Energias médias calculadas nos últimos 0,5 ns de DM . . . . .	78
4.3 - Medidas de AFM na superfície do filme fino de PTB7-Th de origem teórico-computacional (DM) e experimental (exp.) tratados com os solventes $\alpha$ -DCB (S1) e $\alpha$ -MA (S2) . . . . .	84
5.1 - Parâmetros de interações de LJ e eletrostáticos para as moléculas DRCN5T, $C_{60}$ e clorofórmio adaptados da tabela OPLS . . . . .	89
A.1 - Cargas atômicas parciais do CB obtidas através de cálculos de DFT utilizando diferentes bases no funcional B3LYP . . . . .	118
A.2 - Valores adaptados da tabela OPLS para parametrização da molécula de CB no modelo AA. . . . .	119
A.3 - Propriedades termodinâmicas obtidas da DM no <i>ensemble</i> NPT para um conjunto de 1000 moléculas de CB com cargas atômicas parciais obtidas de diferentes funções de base . . . . .	120

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	– <i>All Atoms</i>
AFM	– <i>Atomic Force Microscopy</i>
B3LYP	– funcional híbrido desenvolvido por Becke (B), um termo de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr (LYP) e 3 resultados empíricos que ajudam na performance do algoritmo de auto-consistência
BHJ	– <i>Bulk-HeteroJunction</i>
BT	– molécula de biotiofeno: $(C_4H_3S)_2$
C <sub>60</sub>	– molécula de fulereno contendo 60 carbonos
CB	– molécula de clorobenzeno: $C_6H_5Cl$
CENAPAD	– Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho
CGS	– sistema de unidades com centímetro, grama e segundo como unidades-base
CHCl <sub>3</sub>	– molécula de clorofórmio: $CHCl_3$
CM	– Centro de Massa
D/A	– interface entre um material Doador e um material Aceitador de elétrons
DFT	– <i>Density Functional Theory</i>
DiNE	– laboratório de Dispositivos NanoEstruturados
DIO	– molécula de 1,8-diiodooctano: $I(CH_2)_8I$
DM	– simulação em Dinâmica Molecular clássica
DRCN5T	– molécula composta por 2-(1,1-dicyanomethylene)rhodanine e 5 tiofenos: $C_{70}H_{86}N_6O_2S_7$
Eq.	– equação
ESP	– <i>ElectroStatic Potential</i>
<i>et al.</i>	– <i>et alii, et aliae, et alia</i> , e outros, e outras
F8T2	– polímero poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)-co-bitiofeno]: $(C_{37}H_{44}S_2)_n$
FL	– molécula de fluoreno: $C_{13}H_{10}$
FORTTRAN	– <i>IBM mathematical FORMula TRANslation system</i>
GPU	– <i>Graphics Processing Unit</i>
GROMACS	– <i>GROningen MACHine for Chemical Simulations</i>
HOMO	– <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
<i>i.e.</i>	– <i>id est</i> , isto é
itp	– <i>Include ToPology</i>
LB	– relação de Lorentz-Berthelot
LD	– dinâmica estocástica de Langevin
LJ	– potencial de Lennard-Jones
LOEM	– Laboratório de Optoeletrônica Molecular
LUMO	– <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MC	– simulações em Monte Carlo
mdp	– <i>Molecular Dynamics Parameter file</i>
MSD	– <i>Mean Squared Displacement</i>
MTTK	– barostato Martyna-Tuckerman-Tobias-Klein
NPT	– <i>ensemble</i> termodinâmico isotérmico-isobárico
NVE	– <i>ensemble</i> termodinâmico microcanônico



NVT	– <i>ensemble</i> termodinâmico canônico
o-DCB	– molécula de orto-diclorobenzeno: $C_6H_4Cl_2$
o-MA	– molécula de orto-metilanisol: $C_8H_{10}O$
OCT	– molécula de octano: $C_8H_{18}$
OPLS	– <i>Optimized Potential for Liquid Simulations</i>
OPV	– <i>Organic PhotoVoltaic device</i>
P3HT	– polímero poli(3-hexiltiofeno): $(C_{10}H_{14}S)_n$
PBC	– <i>Periodic Boundary Condition</i>
PC <sub>61</sub> BM	– molécula de [6,6]- <i>phenyl-C61-butyric acid methyl ester</i> : $C_{72}H_{14}O_2$
PC <sub>71</sub> BM	– molécula de [6,6]- <i>phenyl-C71-butyric acid methyl ester</i> : $C_{82}H_{14}O_2$
PCE	– <i>Power Conversion Efficiency</i>
PME	– <i>Particle-Mesh Ewald</i>
PTB7-Th	– polímero <i>poly(4,8-bis [(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl3-fluoro-2[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl</i> : $(C_{49}H_{57}FO_2S_6)_n$
PUC-Rio	– Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
R-B	– potencial torcional de Ryckaert-Bellemans
RMS	– <i>Root Mean Square</i>
SASA	– <i>Solvent-Accessible Surface Area</i>
TA	– <i>Treatment Annealing</i>
TD-DFT	– <i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>
top	– <i>TOPology</i>
UA	– <i>United Atoms</i>
UFPR	– Universidade Federal do Paraná
UV-Vis	– espectro de luz visível e ultravioleta
VMD	– <i>Visual Molecular Dynamics</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$	– largura da distribuição gaussiana ou parâmetro de Ewald
$\Delta H_{\text{vap}}$	– variação de entalpia de vaporização
$\varepsilon$	– energia típica de Lennard-Jones
$\theta$	– ângulo covalente entre 3 partículas ligadas em sequência
$\kappa$	– taxa de transferência de cargas (teoria de Marcus)
$\lambda$	– energia de reorganização intramolecular
$\mu$	– mobilidade elétrica
$\xi$	– ângulo diédrico impróprio
$\rho$	– densidade do solvente
$\sigma$	– diâmetro característico do potencial Lennard-Jones
$\phi$	– ângulo diédrico próprio
$C_n$	– coeficientes do potencial de Ryckaert-Bellemans (R-B)
$D$	– coeficiente de difusão
Da	– unidade de massa Dalton (1,0 <i>u</i> )
$e$	– carga elementar
$E$	– energia do sistema
$\vec{F}_i$	– força resultante sobre a partícula <i>i</i>
$g_{\text{ab}}$	– correlação radial de pares
$K$	– constante elástica dos potenciais harmônicos
$k_B$	– constante de Boltzmann (8,314 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$L$	– tamanho da caixa de simulação
$l_{ij}$	– comprimento de ligação covalente entre as partículas <i>i</i> e <i>j</i>
$m_i$	– massa da partícula <i>i</i>
$\tilde{n}$	– número aleatório
$N$	– quantidade de partículas
$N_{\text{df}}$	– quantidade de graus de liberdade
$N_{\text{repetições}}$	– quantidade de repetições dos caminhos de percolação de cargas nas simulações em Monte Carlo
$N_{\text{saltos}}$	– quantidade de saltos realizados por uma carga nas simulações em Monte Carlo
$P$	– pressão do sistema
$P_i$	– probabilidade de transferência de carga nas simulações em Monte Carlo
$q_i$	– carga elétrica da partícula <i>i</i>
$\vec{r}_{ij}$	– distância entre um par de partículas <i>i</i> e <i>j</i>
$R_a$	– rugosidade média
$R_{\text{inter}}$	– distância entre sítios nas simulações em Monte Carlo
$R_q$	– raiz do valor quadrático médio da rugosidade (RMS)
$R_z$	– rugosidade relativa
S1	– sistema constituído pelo polímero PTB7-Th tratado com solvente $\alpha$ -DCB
S2	– sistema constituído pelo polímero PTB7-Th tratado com solvente $\alpha$ -MA
$T$	– temperatura do sistema
$t$	– tempo de simulação

- $t_h$  – integral de transferência de buracos ou acoplamento eletrônico
- $V$  – potencial de interação
- $\vec{v}_i$  – velocidade da partícula  $i$

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	19
<b>2</b>	<b>DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA</b>	25
2.1	INTERAÇÕES LIGADAS	25
2.2	INTERAÇÕES NÃO-LIGADAS	27
2.2.1	Tratamento das interações de longo alcance: Somas de Ewald	29
2.2.2	Tratamento das interações de longo alcance: Aproximações <i>Particle-Mesh</i>	30
2.3	INTEGRAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE MOVIMENTO	30
2.3.1	Integrador <i>steepest descent</i>	30
2.3.2	Integrador <i>Leap-frog</i>	31
2.3.3	Integrador <i>velocity-Verlet</i>	32
2.4	CONTROLE DA TEMPERATURA	33
2.4.1	Termostato de Berendsen	34
2.4.2	Termostato de reescala de velocidades	35
2.4.3	Termostato de Nosé-Hoover	36
2.5	CONTROLE DA PRESSÃO	36
2.5.1	Barostato de Berendsen	37
2.5.2	Barostato de Parrinello-Rahman	38
2.5.3	Barostato MTTK	38
2.6	O PACOTE GROMACS	39
<b>3</b>	<b>ESTUDO DO IMPACTO DO CO-SOLVENTE (DIO) EM FILMES DE F8T2 FORMADOS POR EVAPORAÇÃO DE CLOROBENZENO (CB)</b>	42
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS SOLVENTES CB E DIO	42
3.1.1	CB no modelo de átomos unidos	42
3.1.2	DIO no modelo de átomos unidos	45
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO F8T2	47
3.2.1	Bitiofeno	47
3.2.2	Bitiofeno-fluoreno	51
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
3.3.1	Evaporação de solvente clorobenzeno do sistema F8T2/CB	53
3.3.2	Evaporação de solvente clorobenzeno do sistema F8T2/CB:DIO	56
3.4	CONSIDERAÇÕES PARCIAIS	63
<b>4</b>	<b>ESTUDO DA MORFOLOGIA RESULTANTE DA TROCA DE UM SOLVENTE HALOGENADO POR UM SOLVENTE VERDE</b>	65



4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS SOLVENTES $\alpha$ -DCB E $\alpha$ -MA . . . . .	65
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO PTB7-Th . . . . .	68
4.3	EVAPORAÇÃO SIMULADA DE SOLVENTE . . . . .	69
4.4	MOBILIDADE DE PORTADORES DE CARGA (MONTE CARLO) . . . . .	70
4.4.1	Calculando as distâncias $R_{inter}$ entre os sítios localizados nos polímeros . . . . .	74
4.4.2	Procedimento de cálculo da mobilidade elétrica . . . . .	75
4.5	RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .	76
4.5.1	Energias durante a evaporação dos solventes . . . . .	77
4.5.2	Morfologias após a evaporação de solvente . . . . .	81
4.5.3	Mobilidade elétrica nos filmes finos resultantes . . . . .	85
4.6	CONSIDERAÇÕES PARCIAIS . . . . .	87
<b>5</b>	<b>SIMULAÇÃO DE TRATAMENTO TÉRMICO: APLICAÇÃO AO SISTEMA DRCN5T:C<sub>60</sub>/CHCl<sub>3</sub> . . . . .</b>	<b>88</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS . . . . .	88
5.2	PRODUÇÃO DA BLENDA DRCN5T:C <sub>60</sub> . . . . .	91
5.3	SIMULAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO . . . . .	93
5.4	CONSIDERAÇÕES PARCIAIS . . . . .	95
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO . . . . .</b>	<b>97</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>99</b>
<b>A</b>	<b>ESTUDOS COMPLEMENTARES . . . . .</b>	<b>114</b>
A.1	CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS . . . . .	114
A.2	SOLVENTE CB NO MODELO DE TODOS OS ÁTOMOS . . . . .	118

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A crescente demanda por novas formas de geração de energia renovável tem motivado inúmeros pesquisadores ao redor do mundo nos últimos anos [1, 2]. Nesse campo, dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV<sup>1</sup>) baseados em heterojunções de materiais do tipo doador/aceitador de elétrons [3, 4], têm despertado grande interesse, não só da comunidade científica, na busca por novas tecnologias, mas também da indústria fotovoltaica na complementariedade ao silício. Tais materiais orgânicos possuem propriedades únicas como leveza, fácil manufaturação, alta flexibilidade e possibilidade de produção a baixo custo [5–9]. Além disso, os materiais orgânicos podem ser facilmente funcionalizados através de reações químicas específicas, possibilitando a concepção e confecção de materiais cada vez mais funcionais aos OPVs.

Os polímeros orgânicos (constituídos principalmente por carbonos e hidrogênios), que possuem alternância de ligações simples e duplas ao longo da sua cadeia polimérica, são denominados polímeros conjugados. A alternância entre tipos de ligações covalentes é originada da hibridização dos orbitais  $sp^2$  dos carbonos, favorecendo uma distribuição de estados eletrônicos similar a uma estrutura de banda. Por isso, estes polímeros são chamados também de semicondutores orgânicos. É interessante ressaltar que algumas pequenas moléculas conjugadas também têm qualidades de semicondutores orgânicos. No geral, o que define se um material semicondutor é doador ou aceitador de elétrons é o seu potencial eletroquímico [10]. Por exemplo, comparando-se duas moléculas interagentes, a que tiver o menor potencial de ionização será a molécula doadora (D) de elétrons, e a que tiver a maior eletroafinidade será a aceitadora (A) de elétrons, isso sem considerar efeitos estéricos.

Estruturas empregando polímeros conjugados como doadores de elétrons e outras moléculas derivadas do fulereno como aceitadoras de elétrons, foram introduzidas em 1995 por Yu *et al.* [11], que por se tratar da junção destes dois tipos de materiais, as nomearam de estruturas do tipo *bulk-heterojunction* (BHJ). Estes tipos de estruturas D/A constituem a chamada camada ativa do dispositivo fotovoltaico, pois é nesta região do dispositivo que ocorre a conversão de energia solar em energia elétrica. As estruturas BHJ são necessárias para dissociar éxcitons na interface entre dois materiais [12], fazendo com que os elétrons fotogerados percorram o material aceitador até o cátodo e os buracos, deixados por tais elétrons, percorram o material doador até ser coletado pelo ânodo.

Recentemente, dispositivos baseados em BHJ estudados em laboratórios apresentaram uma eficiência de conversão de potência (PCE<sup>2</sup>) entre 13,5% e 18,0% [13–17]. Apesar do

---

<sup>1</sup>Acrônimo derivado do termo em inglês, *Organic PhotoVoltaic devices*.

<sup>2</sup>Acrônimo derivado do termo em inglês, *Power Conversion Efficiency*.

recente avanço, esses valores são baixos se comparados aos dispositivos à base de materiais inorgânicos. Por outro lado, um aumento ainda maior dessa eficiência do dispositivo fotovoltaico só pode ser alcançado se houver um controle fino da morfologia da heterojunção [18–20], pois as propriedades optoeletrônicas dependem intrinsecamente da organização estrutural dos materiais envolvidos. Muitos relatos da literatura demonstram que tal morfologia é bastante afetada pelas condições de produção como, por exemplo, realizando a evaporação de solvente (isolados) [21, 22], da mistura de alguns solventes [23–25] e através do aquecimento do filme após o tratamento com os solventes (misturados ou não) [26]. Ressaltamos que é mais vantajoso para uma futura aplicação industrial controlar a morfologia diretamente com solventes/co-solventes, em vez de ter que aquecer o material durante a sua produção, pois máquinas de produção mais especializadas e mais dispendiosas seriam necessárias.

Como exemplos destes tipos de controle de morfologias mais diretamente relacionados com os trabalhos desenvolvidos nesta tese, comentaremos abaixo sobre três diferentes sistemas.

O primeiro deles trata-se do sistema contendo o polímero poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)-co-bitiofeno] (F8T2), o solvente clorobenzeno (CB) e o solvente aditivo 1,8-diiodooctano (DIO). Lourenço *et al.* [27] verificaram em laboratório que, adicionando o aditivo DIO na proporção de 0,0% a 1,0% do volume total de solvente CB, algumas propriedades do filme obtido foram modificadas. Através de medida de absorção luminosa, verificaram a presença de um segundo pico de absorção deslocado para a região de menor energia, fato que pode melhorar o desempenho do OPV, pois aumenta o espectro de absorção. Os resultados teóricos do mesmo estudo sugerem que parte da população de ângulos diédricos entre os tiofenos do F8T2 passaram da conformação *anti* para *syn* (que antes era a minoria) ao empregar o aditivo. A conformação *anti* ocorre quando os átomos de enxofre presentes nos anéis do bitiofeno estão em lados opostos. Do contrário, a conformação é considerada *syn*, como mostra o esquema da Figura 1.1.

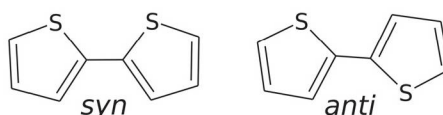


FIGURA 1.1 – Conformações da molécula de bitiofeno.

O segundo exemplo, trata-se do sistema contendo o polímero *poly(4,8-bis [(2-ethylhexyl)oxy] benzo [1,2-b:4,5-b'] dithiophene-2,6-diyl3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl] thieno [3,4-b] thiophenediyl* (PTB7-Th) tratado separadamente com dois solventes distintos. Neste caso, algumas características dos filmes obtidos em laboratório demonstraram mudanças



após os procedimentos de produção do filme com alternância entre os dois solventes, tais como densidade, rugosidade e propriedades optoeletrônicas. Vale ressaltar que esta última propriedade é de fundamental importância em OPVs. O primeiro solvente utilizado trata-se do halogenado orto-diclorobenzeno (*o*-DCB) e o segundo, do solvente não-halogenado orto-metilanisol (*o*-MA). Estes solventes são geralmente usados em estudos laboratoriais porque apresentam boa solubilização de polímeros orgânicos. Entretanto, alguns efeitos indesejados podem surgir, tais como a formação de agregados [28]. Contudo, a influência destes solventes na estrutura do polímero ainda não é totalmente conhecida, como visto na trabalho de Menezes *et al.* [29]. Por isso esse sistema foi um dos assuntos escolhidos para serem abordados nesta tese.

O terceiro e último exemplo, está relacionado aos efeitos morfológicos induzidos pelo aquecimento do material. O objetivo desta técnica, na maioria das vezes, é corrigir os defeitos estruturais ocasionados durante a fabricação como, eliminar impurezas, realizar a separação de fases após o tratamento com solvente ou induzir termicamente o ordenamento das estruturas [30]. Ma *et al.* [31], por exemplo, construíram uma blenda (ou BHJ) contendo o polímero doador poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e o fulereno PCBM como aceitador de elétrons. A PCE constatada logo após o tratamento com solvente foi abaixo de 1,0%. Quando submeteram ao tratamento térmico de 150,0 °C durante 30,0 a 60,0 minutos<sup>3</sup>, a eficiência aumentou para ≈5,0%. Segundo os autores, isto foi devido a modificação na morfologia e aumento da cristalinidade do filme, embasados por medidas de microscopia de força atômica.

Em todos os exemplos acima, vemos que a morfologia dos materiais dependeu em grande parte da natureza do solvente utilizado [32]. Por isso, é necessário observar melhor o processo de evaporação do solvente para a formação do filme e suas implicações. Para isto, um método computacional de secagem, ou evaporação simulada de solvente, desenvolvido por Lee e Pao [33], e também utilizado por Ricardo Alessandri *et al.* [34] em dinâmica molecular clássica (DM), foi usado no presente estudo. Esta técnica foi escolhida pelo fato de que estes autores trabalharam com camadas ativas de BHJ de OPVs e alcançaram boa concordância entre os resultados teóricos e experimentais. A técnica consiste na realização de múltiplas simulações, sendo que, entre cada bateria de simulações, isto é, entre cada etapa, é feita a retirada de moléculas de solvente do sistema de forma aleatória. Esta retirada é realizada para uma porcentagem fixa de moléculas, até que, no final, restem apenas os materiais da camada ativa, assim como exemplifica a Figura 1.2. O método fornece uma estrutura muito próxima, em comparação, com resultados experimentais e assim é possível estudar os fenômenos físicos relacionados à morfologia mais facilmente, principalmente durante o processo de produção do filme.

Dada a carência de explicações para alguns efeitos observados em laboratório, op-

---

<sup>3</sup>Nesta faixa de tempo obtiveram resultados similares.



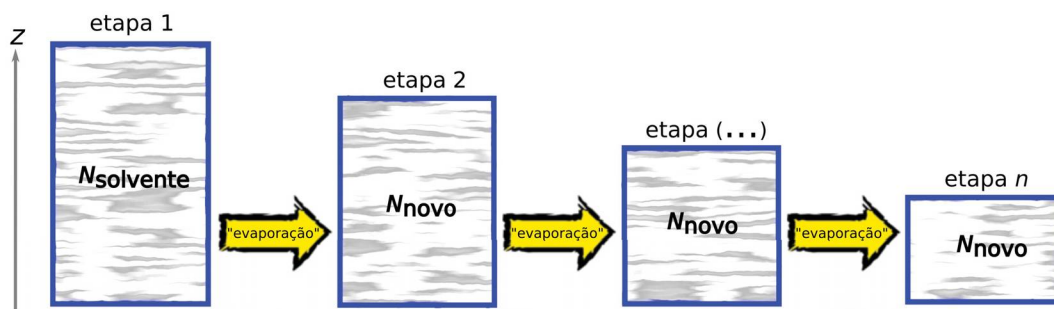


FIGURA 1.2 – Representação esquemática da evolução do volume de simulação durante o processo de evaporação de solvente. As setas indicam que uma porcentagem fixa de solvente é removida entre as etapas de simulação.

tamos por estudar nesta tese, as 3 diferentes técnicas, citadas acima, de aprimoramento do desempenho de OPVs, aproveitando os problemas reportados na literatura que ainda não estão completamente entendidos. Portanto, nosso objetivo geral é investigar as propriedades estruturais dos filmes constituídos por alguns semicondutores orgânicos formados pela evaporação do solvente e co-solvente. Dessas experiências computacionais pretendemos providenciar uma base para futuras implementações em tais materiais. Em relação ao primeiro sistema abordado acima, verificaremos a influência do aditivo DIO sobre a morfologia do polímero F8T2 durante a evaporação do solvente CB. Em relação ao segundo sistema, queremos reproduzir e entender os efeitos induzidos pelos diferentes solventes (isolados), ou seja, o solvente halogenado (tóxico e cancerígeno) *o*-DCB e o solvente não-halogenado *o*-MA na morfologia do PTB7-Th. Os resultados aqui obtidos mostraram pequenas diferenças entre os dois sistemas as quais podem enfatizar a aplicabilidade de solventes ambientalmente amigáveis (não-halogenados) na preparação de camadas ativas de OPVs. Finalmente, em relação ao terceiro exemplo, iremos estudar o sistema composto por uma pequena molécula (conjugada) doadora composta por 2-(1,1-dicyanomethylene)rhodanine e 5 tiofenos (DRCN5T) juntamente com um fullereno aceitador (C60). Neste caso, estudaremos a influência do tratamento térmico sobre a estruturação do filme obtido da evaporação de solvente clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>). O método empregado para simular todos estes materiais (apresentados na Figura 1.3) é o de DM embasada pela química quântica e resultados experimentais reportados na literatura e fornecidos por colaboradores.

Para as simulações de DM fazemos uso do pacote GROMACS<sup>4</sup> na versão 5.1.4 [35], essencialmente, desenvolvido para simulação em DM de sistemas líquidos em geral. Realizamos ajustes de parâmetros nas equações de movimento de Newton para cada molécula de interesse incluindo todos os seus átomos [36]. Esse procedimento é referenciado na literatura como modelo *all atoms* (AA), e testamos a validade do campo de força gerado por essa parametrização através de simulações por DM. Estes parâmetros são oriundos de cálculos de química

<sup>4</sup>Acrônimo derivado da expressão em inglês, *GRO*ningen *MA*chine for *C*hemical *S*imulations.

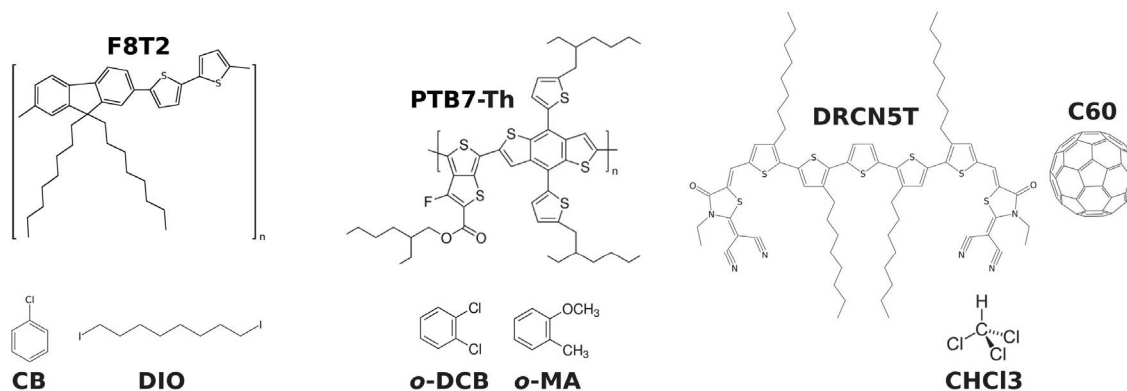


FIGURA 1.3 – Fórmula estrutural dos materiais estudados nesta tese.

quântica [37], fazendo uso do programa Gaussian na versão 9.0 [38], e resultados experimentais reportados na literatura. Após a otimização de geometria molecular (no estado fundamental) do material no Gaussian, desconsideramos os hidrogênios e atribuímos suas respectivas cargas parciais e massas atômicas aos carbonos ligados a eles. Assim, estes “carbonos” modificados têm massa maior que o normal e cargas quase nulas. Essa técnica, por sua vez, é conhecida como *united atoms* [39–41] (UA). Note que exemplificamos utilizando carbonos, porém quaisquer outros elementos químicos podem ser considerados neste modelo, desde que estejam ligados a hidrogênios. Desta forma, ao empregar este método, o intervalo de tempo de integração das equações de movimento de Newton na DM [42–44] pode ser aumentado, uma vez que o mesmo é limitado pela maior frequência no sistema, neste caso, as oscilações harmônicas das ligações de hidrogênios. O modelo UA, além de nos permitir alcançar um tempo físico de simulação maior, quando comparado ao modelo AA, também nos permite simular sistemas em escalas maiores, pois muitos hidrogênios são excluídos dos cálculos, com a penalidade da perda de informações referentes a eles.

Este texto está organizado na seguinte forma. No Capítulo 2 apresentamos a principal técnica computacional envolvida na investigação dos sistemas propostos. Se o leitor já está familiarizado com simulações computacionais sugerimos, sem prejuízo ao entendimento, pular este capítulo. No Capítulo 3 caracterizamos o primeiro sistema cronologicamente estudado nesta tese, ou seja, o sistema constituído pelo polímero F8T2 e os solventes CB e DIO. Neste mesmo capítulo expomos os resultados obtidos, comparações com resultados experimentais recentes (uns já reportados na literatura e outros cedidos por colaboradores do Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) liderado pelo professor Dr. Marco Cremona) e nossas contribuições ao entendimento dos efeitos proporcionados pelo aditivo. A segunda parte da tese, compreendida pelo sistema composto pelo polímero PTB7-Th e os solventes *o*-DCB e *o*-MA, está detalhada no Capítulo 4, onde apresentamos os resultados das simulações e sua comparação com resultados

experimentais disponibilizados por colaboradores do laboratório de Dispositivos NanoEstruturados (DiNE) vinculado ao Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná e liderada pela professora Dra. Lucimara Stolz Roman. As investigações sobre as consequências do aquecimento da blenda DRCN5T:C60 estão apresentadas no Capítulo 5. Finalmente, no Capítulo 6, apresentamos as conclusões finais sobre o emprego teórico dos métodos abordados nestes diferentes cenários e no Apêndice A estão apresentados alguns estudos complementares.

## CAPÍTULO 2 - DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA

Os sistemas que propomos estudar através de simulações computacionais nesta tese envolvem alguns milhares de partículas. Então, considerando o tamanho destes sistemas, é sensato utilizar como ferramenta principal a chamada dinâmica molecular (mecânica clássica) auxiliados por campos de força disponíveis na literatura. Estes campos de força referem-se a conjuntos de informações sobre todas as interações consideradas dentro de um sistema simulado e são configurados através de outro método computacional auxiliar. Tal método trata-se da dinâmica em escala subatômica (mecânica quântica) que permite simular sistemas de algumas dezenas de átomos. Este método *ab initio* está discutido brevemente no Apêndice A.1. Desta forma, aqui apresentaremos uma descrição do método de dinâmica molecular clássica (DM), bem como o programa utilizado para tal abordagem.

No método computacional de DM [42–47], as equações de movimento de Newton para um sistema contendo  $N$  partículas interagentes são resolvidas numericamente. Para a  $i$ -ésima partícula, por exemplo, a equação de movimento é dada por:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i = -\vec{\nabla} V_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad (2.1)$$

onde  $m_i$  é a massa da partícula  $i$ ,  $\vec{r}_i$  a posição,  $\vec{F}_i$  a força resultante devido o potencial de interação  $V_i$ . Este potencial equivale à soma das interações classificadas em ligadas e não-ligadas (Seções 2.1 e 2.2), ou seja,

$$V_i = \sum_{k=1}^{N^*} \text{interações ligadas} + \sum_{j=1, j \neq i}^N \text{interações não-ligadas}, \quad (2.2)$$

onde,  $N^*$  representa o número de partículas que fazem ligação covalente com a partícula  $i$ . A partir da equação de movimento (2.1) e da equação para o potencial (2.2), é possível obter as propriedades termodinâmicas do sistema a tempos finitos, implementando o método de integração (ou iteração) desejado, apresentado na Seção 2.3. Primeiramente, vamos descrever o conjunto de equações que definem as interações da Eq. (2.2), também conhecido na literatura como campo de força.

### 2.1 INTERAÇÕES LIGADAS

Dentro das interações ligadas, como o próprio nome já sugere, estão incluídas as ligações covalentes entre 2 átomos, os ângulos entre 3 átomos e os ângulos diédricos (próprios e impróprios) entre 4 átomos. Esta última interação é responsável pela torção em cadeias extensas, muito importante e característica em polímeros orgânicos e biomoléculas. Em resumo,



a expressão para essas contribuições neste modelo teórico<sup>1</sup> é dada por

$$V_{\text{ligado}}(l_{ij}, \theta_{ijk}, \xi_{ijkl}, \phi_{ijkl}) = \sum_{\text{ligações}} \frac{K_l}{2} (l_{ij} - l_0)^2 + \sum_{\text{ângulos}} \frac{K_\theta}{2} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 + \sum_{\text{diédricos impróprios}} \frac{K_\xi}{2} (\xi_{ijkl} - \xi_0)^2 + \sum_{\text{diédricos próprios}} \sum_{n=0}^5 C_n \cdot [\cos(\phi_{ijkl})]^n, \quad (2.3)$$

onde os valores para comprimento de ligação característico  $l_0$ , dos ângulos de equilíbrio  $\theta_0$  e  $\xi_0$  e das constantes elásticas  $K_{l,\theta,\xi}$  são obtidos dos cálculos de DFT, muitos já disponíveis nas tabelas de parâmetros reportadas na literatura. Discutiremos mais à frente sobre essas tabelas. Os subíndices  $i, j, k$  e  $l$  referem-se aos sítios envolvidos em determinada interação. Portanto, os primeiros três termos são potenciais harmônicos que simulam classicamente as variações nos valores de ligações covalentes, de ângulos covalentes e de ângulos diédricos impróprios, respectivamente.

O cálculo da energia torcional, em polímeros por exemplo, é implementada no código através do uso dos coeficientes  $C_n$  ajustados nas curvas obtidas nos cálculos de DFT através do potencial de Ryckaert-Bellemans (R-B) [49], último termo da Eq. (2.3).

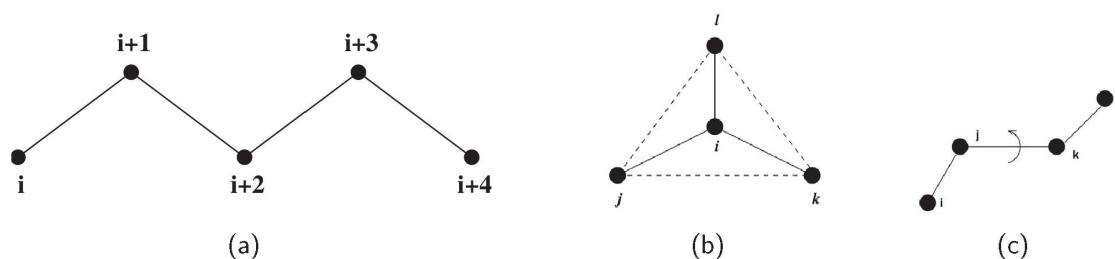


FIGURA 2.1 – Representações esquemáticas das interações entre as primeiras partículas vizinhas ao longo de uma molécula. (a) A interação do átomo  $i$  com o primeiro vizinho  $i+1$  é de natureza covalente, com  $i+2$  é angular, com  $i+3$  é torcional e a partir do vizinho  $i+4$  é puramente interação não-ligada. (b) Ângulo diédrico impróprio entre os planos envolvendo os átomos  $(i,j,k)$  e  $(j,k,l)$ . (c) Ângulo diédrico próprio na conformação *trans*.

FONTE: Imagens retiradas do manual do GROMACS 5.1.4 [35].

Entre os primeiros 3 átomos vizinhos ligados sequencialmente, como na Figura 2.1 (a), ou 4 vizinhos quando se trata de diédricos impróprios, Figura 2.1 (b), os efeitos quânticos são muito significativos por conta da proximidade entre os átomos envolvidos. Entretanto, o com-

<sup>1</sup>Ressaltamos que existem muitas outras expressões para representar as aproximações clássicas destas interações. Uma discussão mais completa pode ser encontrada na referência [46] e no manual do GROMACS [48].

portamento dos potenciais de ligação, ângulos e diédricos impróprios são gerados previamente através do método de primeiros princípios, para então serem reproduzidos através das funções clássicas da Eq. (2.3). Por outro lado, quando trata-se de 4 vizinhos ligados sequencialmente, os efeitos quânticos já são menos significativos (por conta da distância entre o primeiro e último sítio) e apenas o potencial de RB não é suficiente para modelar fielmente tais efeitos nas energias de torção. Neste caso é realizada uma correção considerando o cálculo de interação não-ligada (detalhado na sequência) entre os átomos  $i$  e  $i + 3$  (ou  $i$  e  $l$  da Figura 2.1 (c)), porém com um fator multiplicativo menor que 1.0 [48].

## 2.2 INTERAÇÕES NÃO-LIGADAS

As interações não-ligadas (também conhecidas como interações intermoleculares) referem-se aos átomos que não estão conectados diretamente por uma ligação covalente, por exemplo. Esse tipo de interação é descrita no nosso modelo computacional através do modelo matemático proposto por John Lennard-Jones [50] em 1931, para descrever não só as interações devidas às forças de Van der Waals (mais precisamente, força de dispersão de London), mas também as forças devido a sobreposição das nuvens eletrônicas do par de átomos. Nestas interações não-ligadas, também são consideradas as contribuições eletrostáticas de longo alcance. Ambos os potenciais estão expressos na Eq. (2.4) para um par de partículas  $i$  e  $j$ , e ilustradas nas Figura 2.3. O primeiro termo representa uma versão do potencial de Lennard-Jones [42, 50–52] (LJ) e o segundo termo, o potencial eletrostático.

$$V_{\text{não-ligado}}(r_{ij}) = \overbrace{\sum_{j=1, j \neq i}^N 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]}^{\text{Lennard-Jones (LJ)}} + \overbrace{\sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}}^{\text{Eletrostático}}. \quad (2.4)$$

O parâmetro  $\sigma_{ij}$  na expressão de Lennard-Jones representa a distância entre os centros geométricos de duas partículas  $i$  e  $j$  dispostas em contato, como no esquema da Figura 2.2. Este parâmetro também é conhecido como diâmetro característico. A energia de interação

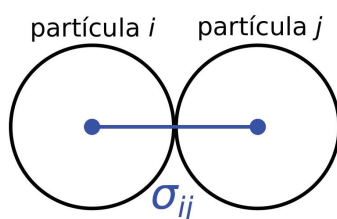


FIGURA 2.2 – Diâmetro característico  $\sigma_{ij}$  de duas partículas interagentes  $i$  e  $j$ .

entre as partículas  $i$  e  $j$  é descrita pelo parâmetro  $\varepsilon_{ij}$  da expressão de Lennard-Jones. Estas combinações são obtidas através da regra de Lorentz-Berthelot (LB) padrão [53, 54]

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}, \quad (2.5a)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}, \quad (2.5b)$$

sendo que os valores com índices  $ii$  e  $jj$ , para pares de átomos idênticos, são retirados do banco de dados ou tabelas de parametrizações que compõem os campos de força disponíveis na literatura. O diâmetro característico nos diz em qual distância a interação inter-partícula é nula, enquanto que a energia de interação indica a profundidade do poço de potencial de LJ.

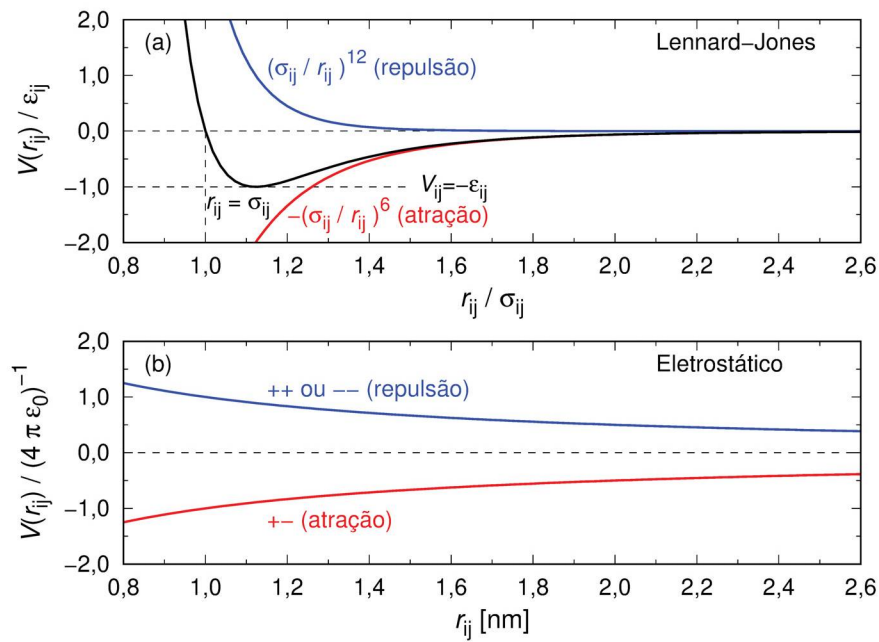


FIGURA 2.3 – Comportamento dos potenciais de (a) Lennard-Jones com suas componentes separadas e (b) eletrostático em função da distância entre as partículas  $i$  e  $j$ .

O primeiro termo incluso no potencial de LJ da Eq. (2.4) representa a repulsão à curta distância entre um par de partículas  $i$  e  $j$  (curva azul da Figura 2.3 (a)) devido a sobreposição das nuvens eletrônicas. O termo negativo do potencial de LJ simula a atração entre essas partículas à grandes distâncias proporcionados pelo deslocamento temporário das nuvens eletrônicas (força de dispersão de London), representado pela curva vermelha da Figura 2.3 (a).

### 2.2.1 Tratamento das interações de longo alcance: Somas de Ewald

O potencial eletrostático na Eq. (2.4) é calculado de partícula para partícula dentro dos limites da caixa principal de simulação, ou espaço real. Fora desses limites, ou seja, no espaço recíproco, são consideradas imagens da caixa principal com intuito de mimetizar condições de *bulk*<sup>2</sup>. Todo o movimento realizado na caixa central é replicado nas caixas imagens. Essa consideração é conhecida como condição de contorno periódica (PBC<sup>3</sup>). Entretanto, o cálculo das interações eletrostáticas tem que ser modificado para atender a PBC. Reescrevendo o potencial eletrostático, no sistema CGS, temos:

$$V_{\text{el.}} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3}^* \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n} \cdot L|}, \quad (2.6)$$

onde  $L$  é o comprimento da caixa de simulação e o asterisco indica que a soma é feita sobre todas as réplicas  $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z)$ , exceto para as partículas  $i = j$  quando  $(n_x, n_y, n_z) = (0,0,0)$ . O vetor  $(n_x, n_y, n_z) = (0,0,0)$  indica a caixa principal,  $(n_x, n_y, n_z) = (1,1,1)$  as primeiras réplicas ao redor dela, e assim por diante. Por se tratar de somas sobre todas as partículas, incluindo suas imagens, tal abordagem tem um alto custo computacional, devido a lenta convergência das somas. Uma solução para acelerar esta convergência é utilizar o método das chamadas Somas de Ewald [55], que trata as interações no espaço real e no espaço recíproco separadamente. Neste método a Eq. (2.6) é rescrita na forma

$$V_{\text{el.}} = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1, \\ i \neq j}}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \text{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij})}_{V^{(R)}} + \underbrace{\frac{1}{2L^3} \sum_{\substack{\vec{k} \\ k \neq 0}} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(\vec{k})|^2 e^{(-k^2/4\alpha)}}_{V^{(F)}} - \underbrace{\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N q_i^2}_{V^{(S)}}, \quad (2.7)$$

onde  $V^{(R)}$  se refere à blindagem das interações eletrostáticas no espaço real, através da blindagem das cargas pontuais  $q$  com uma distribuição gaussiana centrada nesta carga, na forma

$$\rho(r) = -q_i \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha r^2}, \quad (2.8)$$

e  $\text{erfc}$  é uma função erro complementar. O termo  $V^{(F)}$  recupera a carga original através da adição de outra distribuição  $\rho(r)$  com sinal trocado, porém no espaço recíproco (ou de Fourier), isto é,

$$\rho(\vec{k}) \equiv \sum_{j=1}^N q_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j}. \quad (2.9)$$

<sup>2</sup>Sistemas físicos que não estão submetidos aos efeitos de borda ou superfície.

<sup>3</sup>Acrônimo derivado do termo em inglês, *Periodic Boundary Conditions*.



A soma em  $V^{(F)}$  é realizada sobre os vetores  $\vec{k} = \frac{2\pi\vec{n}}{L}$  para  $\vec{n} \neq (0,0,0)$ . O termo  $V^{(S)}$  refere-se ao cancelamento da auto-interação entre a distribuição gaussiana e a carga pontual, uma vez que esta não deveria existir no sistema.

O primeiro e segundo termo da Eq. (2.7) tem uma convergência rápida e o terceiro termo é constante (não depende das posições das partículas). Ainda assim este método tem um alto custo computacional quando aplicado a sistemas muito grandes, pois as somas no espaço recíproco crescem com  $N^2$ , onde  $N$  é a quantidade de partículas. Desta forma, empregamos este método apenas em sistemas pequenos como na fase de validação dos solventes e para os sistemas maiores (fase de evaporação de solvente) estudados nesta tese, esse método torna-se desvantajoso. Para uma abordagem mais profunda sobre este método, veja as referências [42, 43].

## 2.2.2 Tratamento das interações de longo alcance: Aproximações *Particle-Mesh*

Tom Darden e colaboradores [56] aprimoraram as somas no espaço recíproco, onde ao invés de somas de vetores de onda, as cargas são interpoladas em uma grade (*mesh*). Então, transformadas de Fourier são empregadas nos pontos desta grade. A energia é obtida através de uma soma no espaço  $k$ . Este método resulta na interação entre partícula (no espaço real) e ponto na grade (no espaço recíproco), por isso é conhecido como *Particle-Mesh* Ewald, ou PME, e o mesmo escala com  $N \cdot \log(N)$ , que é menor do que quando se considera o algoritmo das Somas de Ewald tradicional, que escala com  $N^2$ . Portanto, nas simulações dos sistemas maiores deste trabalho, utilizamos o método PME para integração das interações de longo alcance (eletrostáticas). Este algoritmo já se encontra implementado no pacote que utilizamos nas simulações de DM.

## 2.3 INTEGRAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE MOVIMENTO

### 2.3.1 Integrador *steepest descent*

Durante a distribuição aleatória de partículas dentro do volume de simulação, algumas partículas podem ficar muito próximas, o que acarreta o aparecimento de uma forte repulsão quando a simulação começa. Para evitar que o sistema divirja rapidamente da equilíbrio termodinâmica, é necessário que a configuração inicial esteja otimizada, ou seja, com uma energia potencial minimizada. Dentre os diversos métodos disponíveis para tanto, utilizamos aqui o *steepest descent* [48], que modifica as coordenadas das partículas em direção ao negativo

do gradiente de energia resultante, ou seja,

$$\vec{F}_n = -\frac{\partial V(\vec{r}_n)}{\partial \vec{r}}, \quad (2.10a)$$

$$\vec{r}_{n+1} = \vec{r}_n + \frac{\vec{F}_n}{\text{máx}(|\vec{F}_n|)} h_n, \quad (2.10b)$$

onde,  $V(\vec{r}_n)$  é a energia potencial devido às coordenadas  $\vec{r}$  das partículas no passo  $n$ . O termo  $h_n$  é uma variável que depende do valor da energia potencial no passo  $n$  e influenciará no quanto determinada partícula será movida (coordenadas  $\vec{r}_{n+1}$ ). Inicialmente,  $h_n = 0,01$  nm e dependendo da força máxima ( $\text{máx}(|\vec{F}_n|)$ ), o valor de  $h_n$  é diminuído ou aumentado conforme a seguinte regra:

- Se  $V(\vec{r}_{n+1}) < V(\vec{r}_n)$ , as novas posições  $\vec{r}_{n+1}$  são aceitas e  $h_{n+1} = 1,2h_n$ ;
- ou se  $V(\vec{r}_{n+1}) \geq V(\vec{r}_n)$ , as partículas não são movidas e  $h_n = 0,2h_n$ .

Ressaltamos que este algoritmo moverá as partículas até encontrar o mínimo local de energia apenas, não significa que será o mínimo global de energia do sistema inteiro.

### 2.3.2 Integrador *Leap-frog*

A solução da Eq. (2.1) pode ser obtida através de diferentes métodos [43]. Apresentaremos, primeiramente, o algoritmo de *leap-frog* [57], que foi utilizado nos nossos primeiros testes de simulação pelo seu baixo custo computacional. Este algoritmo considera as posições no tempo  $t$  e velocidades no tempo  $t - \delta t/2$  iniciais. Então, atualiza estes valores através das seguintes equações

$$\vec{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \vec{v}\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) + \vec{a}(t)\delta t + \mathcal{O}(\delta t^3), \quad (2.11a)$$

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right)\delta t + \mathcal{O}(\delta t^3), \quad (2.11b)$$

onde  $\vec{v}$ ,  $\vec{a}$ ,  $\vec{r}$  representam as velocidades, acelerações e posições das partículas, respectivamente. Note que a precisão numérica das equações acima, devido o descarte dos termos de terceira ordem, não é tão precisa.

Ressaltamos que, inicialmente, a velocidade no tempo  $t - \delta t/2$  tem que ser disponibilizada ou pode ser obtida para uma dada temperatura  $T_0$  através da distribuição de velocidades

de Maxwell-Boltzmann [35]

$$p(v_i) = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi k_B T_0}} \exp\left[-\frac{m_i v_i^2}{2k_B T_0}\right], \quad (2.12)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $m_i$  é a massa da partícula e  $v_i$  ( $i = 1 \cdots 3N$ ), a  $i$ -ésima velocidade distribuída.

### 2.3.3 Integrador *velocity*-Verlet

Note que nas Eqs. (2.11) as posições e velocidades não são obtidas no mesmo tempo  $t + \delta t$ , porém ainda assim a velocidade pode (e deve, para cálculo de energias) ser obtida através de

$$\vec{v}(t + \delta t) = \frac{\vec{v}(t + \delta t/2) + \vec{v}(t - \delta t/2)}{2} + \mathcal{O}(\delta t^2). \quad (2.13)$$

Consequentemente, a precisão numérica se torna mais baixa ainda ( $\mathcal{O}(\delta t^2)$ ) e as propriedades dependentes da velocidade podem estar incorretas, tais como a temperatura. Para evitar essa inexactidão, Swope *et al.* [58] propuseram a mudança no algoritmo de Verlet [59], onde a velocidade  $\vec{v}(t + \delta t)$  é atualizada utilizando  $\vec{v}(t + \delta t/2)$  apenas, através das equações

$$\vec{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \vec{v}(t) + \frac{\vec{a}(t)}{2} \delta t, \quad (2.14a)$$

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) + \frac{\vec{a}(t + \delta t)}{2} \delta t. \quad (2.14b)$$

Assim, substituindo a Eq. (2.14a) na Eq. (2.11b) e (2.14b) obtêm-se as relações para as posições e velocidades no mesmo tempo, respectivamente na forma

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^3), \quad (2.15a)$$

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \frac{\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \delta t)}{2} \delta t + \mathcal{O}(\delta t^3). \quad (2.15b)$$

Estas são as equações utilizadas no algoritmo *velocity*-Verlet, que possui uma acurácia mais alta do que o algoritmo *leap-frog* no cálculo das energias e por este motivo o empregamos na maioria das simulações para produção de resultados.

Para entender melhor o processo de atualização do algoritmo *velocity*-Verlet, veja o esquema de iteração das Eqs. (2.15) apresentado na Figura 2.4. Nesta figura os 3 primeiros quadros são executados durante um passo de integração das equações de movimento e o quarto quadro apresenta o resultado desta iteração. As variáveis armazenadas estão representadas

pelos círculos preenchidos e as setas azuis indicam a nova atualização a ser realizada. O objetivo central é avançar todas as variáveis que estão no tempo  $t$  para o tempo  $t + \delta t$ . No caso do primeiro quadro, as posições  $\vec{r}(t + \delta t)$  (Eq. (2.15a)) são atualizadas utilizando  $\vec{r}(t)$ ,  $\vec{v}(t)$  e  $\vec{a}(t)$ . Subsequentemente, no segundo quadro, as acelerações  $\vec{a}(t + \delta t)$  serão atualizadas usando as novas posições  $\vec{r}(t + \delta t)$ . Vale ressaltar que é neste momento que calcula-se os potenciais de interação apresentados nas Eqs. (2.3) e (2.4). O terceiro quadro indica a obtenção das novas velocidades  $\vec{v}(t + \delta t)$  (Eq. (2.15b)) usando  $\vec{v}(t)$ ,  $\vec{a}(t)$  e  $\vec{a}(t + \delta t)$ . Por fim, o último quadro apresenta as variáveis armazenadas para o próximo passo de integração.

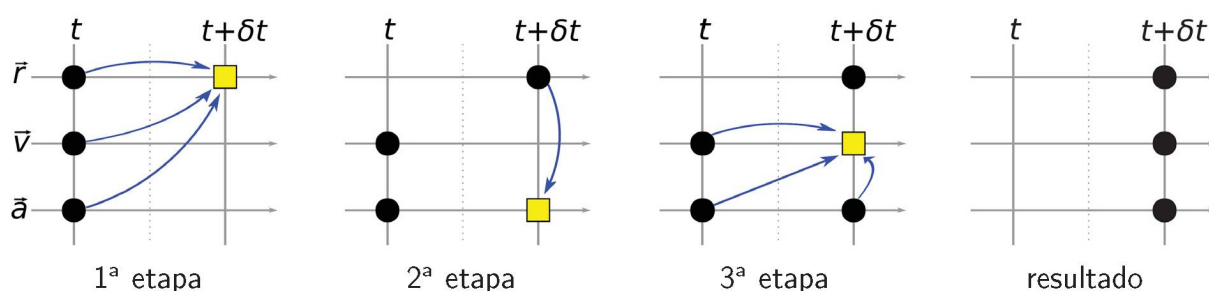


FIGURA 2.4 – Representação esquemática da grade temporal do algoritmo *velocity-Verlet*. Os círculos indicam as variáveis armazenadas e as setas azuis indicam a origem e a nova variável (quadrado amarelo) a ser calculada.

Na Figura 2.5, apresentamos um algoritmo típico de DM, neste caso, utilizando o método *velocity-Verlet*. Em resumo, é realizada a solução iterada no tempo das equações apresentadas acima, para obtenção das propriedades tanto de equilíbrio quanto dinâmicas do sistema, dentro da hipótese ergódica da mecânica estatística<sup>4</sup>. Na etapa “Inicialização do sistema”, as partículas (ou sítios interagentes) são distribuídas aleatoriamente, ou em posições definidas previamente, dentro do volume que queremos simular. Então, são iniciados de fato os cálculos no tempo  $t = 0,0$  ps. A etapa de termalização indica o procedimento de minimização de energia do sistema. Em outras palavras, a termalização é alcançada quando energia potencial total do sistema diminui e passa a flutuar em torno de um valor. Após ou durante a termalização pode-se gravar as propriedades do sistemas em arquivos para futuras análises. As iterações das equações de movimento de Newton são realizadas até que o tempo máximo “ $t_{max}$ ” seja alcançado.

## 2.4 CONTROLE DA TEMPERATURA

O sistema simulado deve estar representado em algum *ensemble* termodinâmico. Nos *ensembles* isotérmicos, por exemplo, o sistema precisa ser acoplado a um banho térmico ex-

<sup>4</sup>As médias temporais de uma variável são equivalentes às médias de *ensemble*.



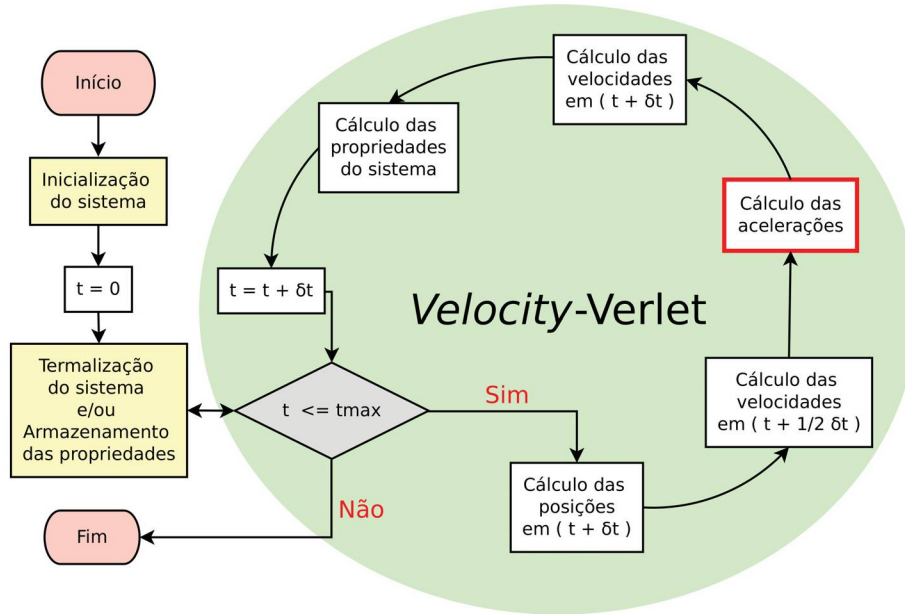


FIGURA 2.5 – Algoritmo típico de DM. A solução numérica das equações de movimento de Newton são iteradas utilizando o integrador *velocity-Verlet* (etapas dentro da área verde). Neste esquema as velocidades num tempo intermediário  $(t+\delta t/2)$ , Eq. (2.14a), são obtidas antes de calcular as acelerações.

terno com a temperatura requerida  $T_0$ . Para isto, a temperatura inevitavelmente tem que ser controlada ou reescalada de alguma forma. Portanto, iremos aqui descrever sucintamente os algoritmos para o controle desta propriedade (termostatos) utilizados no decorrer deste trabalho. Para uma revisão mais aprofundada, veja a referência [42].

#### 2.4.1 Termostato de Berendsen

O termostato mais simples é conhecido como termostato de Berendsen [60]. Na prática este termostato reescala as velocidades, multiplicando-as por um fator  $\lambda$ , de forma a relacionar a taxa de variação da temperatura em cada passo de simulação com a variação da temperatura entre o banho térmico e o sistema a cada tempo  $\tau_T$ , também conhecido como constante de acoplamento ou constante de amortecimento, através de

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{T_0 - T(t)}{\tau_T} . \quad (2.16)$$

Integrando a equação acima temos:

$$\Delta T = \frac{\delta t}{\tau_T} [T_0 - T(t)] , \quad (2.17)$$

onde  $\delta t$  é o intervalo de integração das equações de movimento.

Para obter a diferença entre  $T(t)$  e seu análogo já com as velocidades sendo reescaladas (em 3 dimensões), temos:

$$\begin{aligned}\Delta T &= \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^3 m_i [\lambda v_{ik}(t)]^2 - \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^3 m_i [v_{ik}(t)]^2 = \\ &= \lambda^2 T(t) - T(t) .\end{aligned}\quad (2.18)$$

Igualando os termos  $\Delta T$  das Eqs. (2.17) e (2.18), obtêm-se o fator de reescalonamento das velocidades que vale

$$\lambda = \left\{ 1 + \frac{\delta t}{\tau_T} \left[ \frac{T_0}{T(t)} - 1 \right] \right\}^{1/2} . \quad (2.19)$$

Resumindo, as velocidades das partículas a cada instante de tempo  $\tau_T$  são multiplicadas pelo fator de reescalonamento apresentado na Eq. (2.19). Mesmo com a facilidade de implementação computacional deste termostato, o mesmo pode não corresponder a nenhum *ensemble*, devido a supressão das flutuações na energia cinética vibracional e a eventual produção do efeito “voe de cubo de gelo” [61, 62] ao se utilizar  $\tau_T$  ou  $T_0$  pequenos. Neste efeito as energias de vibração ou de rotação de cada molécula acabam sendo transferidas para energias de translação e rotação do centro de massa do sistema após tempos longos de simulação, principalmente em sistemas pequenos. Uma sugestão para tentar evitar esse efeito é utilizar o valor encontrado empiricamente de  $\tau_T \simeq 0,4$  ps.

#### 2.4.2 Termostato de reescala de velocidades

Com o objetivo de suprir a deficiência no método de Berendsen, outros termostatos foram sendo desenvolvidos nas últimas décadas. Um deles é o termostato de reescala de velocidades (*v-rescale*) [63], que difere do termostato de Berendsen por um termo estocástico adicional que corrige a distribuição de energia cinética de tempo em tempo, através de

$$dK = (K_0 - K) \frac{dt}{\tau_T} + 2 \sqrt{\frac{KK_0}{N_{df}}} \frac{dW}{\sqrt{\tau_T}} , \quad (2.20)$$

onde  $K$  é a energia cinética,  $dW$  trata-se do processo de Wiener [64] (processo estocástico) e  $N_{df}$  é a quantidade de graus de liberdade. O termo  $K_0$  é a energia cinética predefinida através do teorema da equipartição de energia à temperatura  $T_0$ . Com esta equação o ruído na energia cinética (vibracional ou rotacional) é sempre garantida, diferente do caso do termostato de Berendsen.

### 2.4.3 Termostato de Nosé-Hoover

Por outro lado, com o propósito de evitar os artifícios estocásticos, Nosé demonstrou uma forma determinística de controlar a temperatura na dinâmica molecular [65, 66], que mais tarde foi aprimorada por Hoover [67, 68] e ficou conhecido na literatura como termostato de Nosé-Hoover. Neste caso, o sistema hamiltoniano é estendido a um banho térmico externo através da adição de um termo que multiplica as velocidades de cada partícula com o coeficiente de fricção  $\xi = p_\xi/Q$ . Assim a equação de movimento, Eq. (2.1), tem que ser reescrita na forma

$$\frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i} - \frac{p_\xi}{Q} \frac{d\vec{r}_i}{dt}, \quad (2.21)$$

onde a equação de movimento para o coeficiente de fricção vale:

$$\frac{dp_\xi}{dt} = (T - T_0). \quad (2.22)$$

O parâmetro  $Q$  é a força de acoplamento de Nosé-Hoover, também conhecido como “massa fictícia das variáveis” e é considerado no GROMACS na forma

$$Q = \frac{\tau_T^2 T_0}{4\pi^2}. \quad (2.23)$$

Uma diferença prática entre o termostato de acoplamento fraco de Berendsen e de Nosé-Hoover é que o primeiro proporciona uma relaxação mais rápida e exponencial em direção à temperatura desejada, enquanto que o segundo produz uma relaxação oscilatória, como mostra a Figura 2.6. Ressaltamos também que a amplitude inicial de oscilação no termostato de Nosé-Hoover pode ser controlada. Note que no texto não comentamos sobre a dinâmica de Langevin (LD) apresentada na figura, porém os detalhes estão disponíveis na referência [69].

O recomendado é realizar DM com o termostato de Berendsen ou *v-rescale* com  $\tau_T \simeq 0,4$  ps e na sequência realizar outra simulação com o termostato de Nosé-Hoover, porém agora com 4 à 5 vezes o valor de  $\tau_T$  utilizado no primeiro termostato. Desta forma, se obtém uma convergência rápida de temperatura dentro de um *ensemble* termodinâmico propriamente válido [48].

## 2.5 CONTROLE DA PRESSÃO

Em simulações no *ensemble* canônico, onde a quantidade de partículas, volume e temperatura são tidos como constantes (chamaremos de *ensemble* NVT), o sistema não é submetido a nenhuma pressão para que o volume se mantenha invariante. Em contrapartida, nas simulações de sistemas que são mais acessíveis na natureza e em laboratório, isto é, à

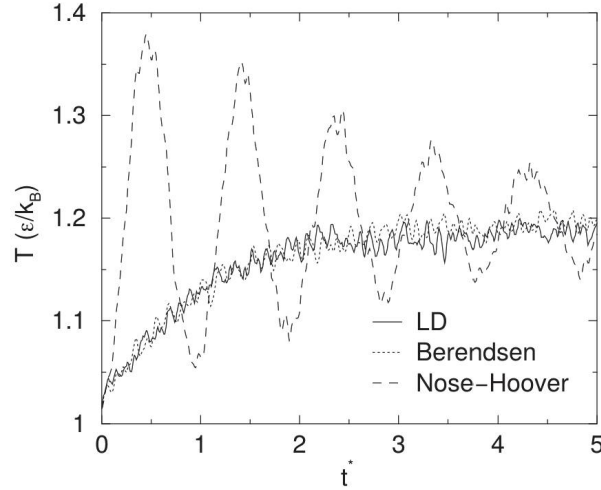


FIGURA 2.6 – Convergência da temperatura  $T$  em função do tempo (reduzido) empregando três diferentes termostatos em um sistema contendo 8000 partículas.

FONTE: Imagem retirada da referência [69].

pressão constante, é imprescindível considerarmos o acoplamento da pressão. Este acoplamento é introduzido nas simulações através da consideração de que o volume é uma variável dinâmica.

### 2.5.1 Barostato de Berendsen

Assim como nos termostatos, o barostato de Berendsen [60] é o mais simples entre eles. Entretanto, ele acopla o sistema também ao banho externo, neste caso de pressão, sendo que a taxa de variação da pressão hidrostática é dada na forma

$$\frac{d\vec{P}(t)}{dt} = \frac{\vec{P}_0 - \vec{P}(t)}{\tau_P}, \quad (2.24)$$

onde  $\vec{P}_0$  trata-se da pressão requerida e  $\tau_P$  é a constante de acoplamento de pressão. Desta forma, na tentativa de manter a pressão requerida, o volume é reescalonado através do fator  $\mu$ , ou matriz de escalonamento

$$\mu_{ij} = \delta_{ij} - \kappa \frac{\delta t}{3\tau_P} [P_{0ij} - P_{ij}(t)], \quad (2.25)$$

onde  $\kappa$  é a compressibilidade isotérmica do fluido<sup>5</sup> e os índices  $i$  e  $j$  indicam as dimensões do sistema.

<sup>5</sup>Note que para sistemas em que consideramos a evaporação tratados no *ensemble* NPT semi-isotrópico, consideramos  $\kappa = 0$  nos eixos  $X$  e  $Y$  apenas, ou seja, o volume não é reescalonado nesses eixos, apenas no eixo  $Z$ .



### 2.5.2 Barostato de Parrinello-Rahman

Utilizamos também o algoritmo de Parrinello-Rahman [70], uma vez que este barostato permite que o volume e o formato da caixa de simulação flutuem de forma apropriada após o equilíbrio termodinâmico. Os vetores da caixa são representados pela matriz  $\vec{b}$ , tal que obedece

$$\frac{d^2 \vec{b}}{dt^2} = V \vec{W}^{-1} \vec{b}'^{-1} (\vec{P} - \vec{P}_0) , \quad (2.26)$$

onde  $V$  é volume da caixa,  $\vec{P}_0$  é a pressão de referência,  $\vec{P}$  a pressão atual,  $\vec{W}$  é a matriz de parâmetros que definem a força de acoplamento através de

$$(W^{-1})_{ij} = \frac{4\pi^2 \kappa_{ij}}{3\tau_P^2 L} . \quad (2.27)$$

O termo  $L$  é o elemento da matriz de caixa com maior valor e  $\kappa_{ij}$  é a compressibilidade isotérmica nas dimensões  $i$  e  $j$ . Para este algoritmo a constante temporal de acoplamento  $\tau_P$  não deve ser equivalente em módulo ao do algoritmo de Berendsen (que tem uma convergência exponencial mais abrupta). Por outro lado, o Parrinello-Rahman pode produzir convergências lentas com grandes variações no volume de simulação de forma similar ao termostato de Nosé-Hoover. Portanto, é conveniente realizar primeiramente uma simulação com o barostato de Berendsen para uma rápida convergência da pressão e depois se faça outra simulação com o barostato de Parrinello-Rahman.

### 2.5.3 Barostato MTTK

No cálculo da pressão são necessárias as energias cinética e virial num mesmo tempo  $t^6$ . Uma das melhores formas de se obter o acoplamento de pressão e o acoplamento de temperatura de uma só vez é empregando as equações propostas por Martyna *et al.* [71] e Tuckerman [72]. Este algoritmo composto é denominado no GROMACS como MTTK [48] (Martyna-Tuckerman-Tobias-Klein), onde as equações de movimento, em termos de posição

---

<sup>6</sup>As velocidades e posições não são calculadas no mesmo tempo  $t$  no método de *leap-frog*. Portanto, o cálculo da pressão neste método de integração não é preciso, sendo necessário utilizar o método *velocity-Verlet* para condizer com um *ensemble* válido.

e momento, são dadas por

$$\dot{\vec{r}} = \frac{\vec{p}_i}{m_i} + \frac{p_\epsilon}{W} \vec{r}_i, \quad (2.28a)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i - \alpha \frac{p_\epsilon}{W} \vec{p}_i - \frac{p_{\xi_1}}{Q_1} \vec{p}_i, \quad (2.28b)$$

$$\dot{p}_\epsilon = 3V(P_{\text{interna}} - P) + \frac{3}{N_{df}} \sum_{n=1}^N \frac{\vec{P}_i \cdot \vec{P}_i}{m_i} - \frac{p_{\eta_1}}{Q'_1} p_\epsilon, \quad (2.28c)$$

onde,  $p_\epsilon$  acopla as posições e momentos,  $W$  determina a escala de tempo da evolução do barostato,  $V$  é o volume e  $N_{df}$  é a quantidade de graus de liberdade. A pressão dentro do sistema vale

$$P_{\text{interna}} = P_{\text{cinética}} - P_{\text{virial}} = \frac{1}{3V} \left[ \sum_{i=1}^N \frac{\vec{P}_i \cdot \vec{P}_i}{2m_i} - \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right]. \quad (2.29)$$

Para simplificação das equações acima, definimos  $\alpha = 1 + 3/N_{df}$ . Os termos da Eq. (2.28) na cor azul estão relacionados com os algoritmos de Nosé-Hoover, onde  $\eta$  e  $Q$  são variáveis do barostato de Nosé-Hoover (não explicado aqui) e os parâmetros  $Q'$  e  $\xi$  estão relacionados com o termostato de Nosé-Hoover. Portanto, no GROMACS, o barostato MTTK só é compatível com o termostato de Nosé-Hoover. Para uma discussão mais aprofundada deste algoritmo, veja a referência [73].

## 2.6 O PACOTE GROMACS

O GROMACS [35, 74, 75] é um *software* de distribuição livre, sob licença GNU<sup>7</sup> *Lesser General Public License* (LGPL). Seu *kernel* é escrito na linguagem de programação C. Desenvolvido inicialmente pelo grupo de Herman Berendsen no departamento de química e biofísica da Universidade de Groningen - Holanda, no início da década de 90. Atualmente é mantido por desenvolvedores das Universidades de Uppsala (Suécia), Estocolmo (Suécia), e do Instituto Max Planck de Pesquisa em Polímeros (Alemanha). Este programa tem como objetivo principal realizar DM de sistemas bioquímicos (proteínas, lipídios, etc.) através dos mais variados métodos disponíveis na literatura.

O grande diferencial do GROMACS é prover uma alta performance, se comparado a outros programas similares designados para sistemas não biológicos [35], tais como polímeros. Ele também oferece uma grande gama de suporte *online*, como manuais e tutoriais. Qualquer versão do programa é acompanhado, em seus diretórios, das tabelas de parametrização, ou campo de força disponíveis na literatura, dentre os quais estão a AMBER [76], CHARMM [77],

<sup>7</sup>GNU é um acrônimo recursivo que significa *GNU is Not Unix*.

GROMOS [78], Encad [79] e OPLS [36, 39, 80].

O GROMACS necessita de alguns arquivos de entrada, ou *inputs*, como pré-requisitos de funcionamento. São eles os *inputs* de:

- **Coordenadas espaciais** das partículas, na extensão .gro (equivalente ao .xyz);
- **Topologia específica** na extensão .itp<sup>8</sup>, contendo todas as informações de interações ligadas dentro de uma molécula requerida. Como exemplo, informações a respeito dos átomos que estão ligados, ângulos de ligação, diedros, bem como suas constantes de equilíbrio das equações de movimento;
- **Topologia geral** (.top<sup>9</sup>), que informa quais as regras de combinações de LB, campo de força utilizado, incluindo as topologias específicas e informa quantas moléculas serão consideradas no sistema a ser simulado;
- **Parâmetros de execução** (.mdp<sup>10</sup>). Este contém informações sobre o processo de simulação em si, como método de integração, tempo simulado, *ensemble* termodinâmico (temperatura e pressão desejada), etc.

Dentre os campos de força disponíveis na literatura optamos por retirar os parâmetros para as Eqs. (2.5) da tabela *Optimized Potential for Liquid Simulations* (OPLS). Este campo de força têm sido utilizado frequentemente na caracterização de sistemas líquidos semelhantes aos sistemas estudados aqui. A Tabela 2.1 exibe alguns destes parâmetros utilizados nas nossas simulações. Por exemplo, em uma interação não-ligada descrita pelo potencial LJ entre

TABELA 2.1 – Alguns valores adaptados da tabela de parametrização OPLS disponível no diretório do pacote GROMACS.

nome OPLS	identificação	massa [ <i>u</i> ]	$\sigma_{ij}$ [nm]	$\varepsilon_{ij}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
opls_1013	C0	12,011	0,355	0,292
opls_1014	C1	13,019	0,367	0,460
opls_1010b	C2	14,027	0,390	0,494
opls_068b	C3	15,035	0,390	0,732
opls_140	H	1,008	0,250	0,125
opls_633b	S	32,060	0,355	1,046
opls_236	O	15,999	0,296	0,878
opls_164	F	18,998	0,294	0,255
opls_732	I	126,904	0,367	2,427
opls_1012	Cl	35,453	0,340	1,255

<sup>8</sup>Acrônimo do inglês *Include ToPology*.

<sup>9</sup>Abreviação da palavra inglesa *TOPology*.

<sup>10</sup>Acrônimo derivado do termo em inglês, *Molecular Dynamics Parameter file*.

os átomos de carbono (opls\_1013) e cloro (opls\_1012), o diâmetro característico e energia de interação combinados pela regra LB, dados pelas Eqs. (2.5), serão  $\sigma_{ij} = 0,3475$  nm e  $\varepsilon_{ij} = 0,7735$  kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Da Tabela 2.1 só não utilizamos as cargas atômicas, pois estas são obtidas a partir de cálculos de química quântica (ver o Apêndice A.1).

Vale ressaltar também que todas as simulações desta tese foram realizadas em unidades de processamento gráfico (GPU<sup>11</sup>) nos computadores do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP).

---

<sup>11</sup>Sigla do termo em inglês *Graphics Processing Unit*.



## CAPÍTULO 3 - ESTUDO DO IMPACTO DO CO-SOLVENTE (DIO) EM FILMES DE F8T2 FORMADOS POR EVAPORAÇÃO DE CLOROBENZENO (CB)

Neste capítulo, fazemos uma breve discussão sobre a modelagem teórico-computacional do primeiro sistema proposto. Tal sistema é constituído pelo polímero conjugado F8T2 e pelos solventes clorobenzeno (CB) e 1,8-diiodooctano (DIO). Queremos entender a influência do segundo solvente sobre a morfologia final do filme fino de polímeros. Para isto, descrevemos primeiramente tais solventes na Seção 3.1, no modelo UA, apresentando os resultados das simulações computacionais em dinâmica molecular clássica (DM) embasadas por cálculos baseados em DFT<sup>1</sup> e comparadas com resultados experimentais. Na sequência, apresentamos a construção do polímero na Seção 3.2, os resultados obtidos para as misturas destes três materiais na Seção 3.3 e, por fim, nossas conclusões sobre este estudo na Seção 3.4.

### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLVENTES CB E DIO

#### 3.1.1 CB no modelo de átomos unidos

Classicamente, uma descrição detalhada de um sistema está relacionada com a escala de tamanho do mesmo. Porém, em determinadas escalas, o custo computacional pode tornar-se desvantajoso. Por isso, por motivos de otimização da quantidade de cálculos computacionais, optamos por descrever os materiais no modelo de átomos unidos (UA<sup>2</sup>), em oposição ao modelo de todos os átomos (AA<sup>3</sup>), onde os hidrogênios são considerados explicitamente. Por

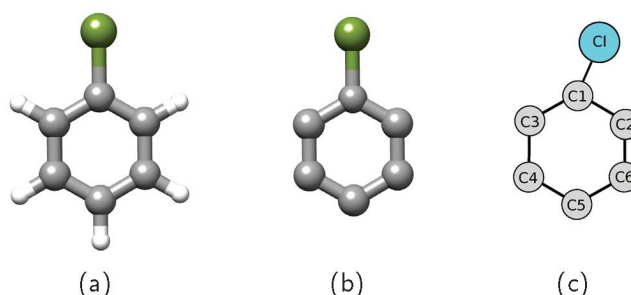


FIGURA 3.1 – Diferentes representações da molécula de CB: (a) no modelo AA, (b) no modelo UA e (c) suas identificações usadas para distinção dos sítios nas interações ligadas durante a DM.

exemplo, a molécula de CB no modelo UA (CB-UA) está apresentada na Figura 3.1 (b). Note a ausência dos hidrogênios, cujas massas e cargas parciais são adicionadas ao átomo que antes fazia ligação covalente com eles, neste caso, os carbonos. As identificações de cada sítio estão

<sup>1</sup>Acrônimo derivado do termo em inglês, *Density Functional Theory* (ver Apêndice A.1).

<sup>2</sup>Acrônimo derivado do termo em inglês, *United Atoms*.

<sup>3</sup>Acrônimo derivado do termo em inglês, *All Atoms*.

expostas na Figura 3.1 (c) e são utilizadas para definir as interações ligadas calculadas durante a simulação, não influenciando em nenhuma propriedade física diretamente.

Para as interações não-ligadas, a Tabela 3.1 exibe os parâmetros retirados da tabela OPLS empregados durante a DM para o CB-UA. Os códigos em “identificações” são usados para distinção dos diferentes sítios em interações não-ligadas e as cargas atômicas do CB são utilizadas apenas quando se fizer referência à parametrização do OPLS, como veremos mais a frente. No caso de se utilizar os parâmetros obtidos pela otimização da geometria molecular (no estado fundamental) em DFT, utilizando o funcional B3LYP e o conjunto de funções base 6-31G(d,p), as cargas atômicas para o modelo UA já são disponibilizadas no arquivo de saída do Gaussian (não apresentado aqui).

TABELA 3.1 – Valores adaptados da tabela OPLS para parametrização da molécula de CB e DIO, ambos no modelo UA, disponíveis no diretório do pacote GROMACS. Os valores  $\sigma_{ij}$  e  $\varepsilon_{ij}$ , são os comprimentos característicos e energias do potencial de interação de Lennard-Jones, respectivamente.

Material	nome OPLS	identificação	massa [u]	carga [e]	$\sigma_{ij}$ [nm]	$\varepsilon_{ij}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
CB-UA	opls_1012	CI	35,453	-0,090	0,340	1,255
	opls_1013	C1	12,011	0,090	0,355	0,293
	opls_1014	C2	13,019	0,000	0,367	0,460
DIO-UA	opls_1008	I	126,904	DFT	0,370	2,426
	opls_1009	C2	14,027		0,385	0,290

A otimização de geometria molecular usando DFT (ver Apêndice A.1) produziu um conjunto de cargas diferente do que está disponibilizado no OPLS. Então, temos que verificar a influência destas cargas<sup>4</sup> nas propriedades macroscópicas do solvente durante a DM e, para tal, ainda é necessário obter o comportamento de torção dentro da molécula de CB para evitar distorções indesejadas.

A planaridade do CB durante a DM pode ser garantida pelo simples potencial da Figura 3.2. Por exemplo, os carbonos identificados como C1-C2-C6-C5 ou C3-C4-C5-C6 da Figura 3.1 (c), tem seu ângulo diédrico de equilíbrio por volta de  $\phi_{ijkl} = 0,0^\circ$  (conformação *syn*), ou seja, o primeiro e quarto átomo que constitui o diedro apontam para o mesmo lado no plano do anel. A energia da barreira impede que o diedro passe da conformação *syn* para *anti* (onde o primeiro e quarto átomos estão em lados opostos) e vice-versa, o que consequentemente deformaria o anel. De forma geral, este potencial serve para manter a planaridade dos anéis durante a DM assim como a ligação dupla num caso real. Note que, no caso do modelo AA (Figura 3.1 (a)), onde o hidrogênio é tratado explicitamente, também existem os diedros do

<sup>4</sup>Também realizamos esta etapa para o modelo AA (veja o Apêndice A.2.).

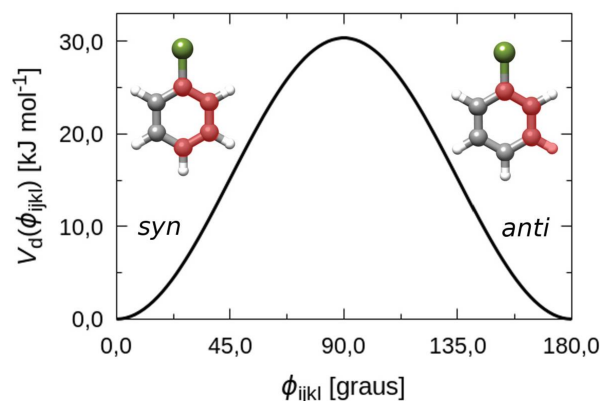


FIGURA 3.2 – Energia torcional para ângulos diédricos dentro de anéis em geral. Os coeficientes da equação de Ryckaert-Bellemans são  $C_0=30,334$ ,  $C_2=-C_0$  e  $C_1=C_3=C_4=C_5=0,0$ . Os átomos do clorobenzeno evidenciados de vermelho exemplificam os dois tipos de conformações presentes em anéis.

FONTE: Os dados do potencial foram retirados da tabela OPLS.

tipo H-C-C-C, por exemplo, os quais seus ângulos de equilíbrio estão por volta de  $\phi = 180,0^\circ$  (*anti*). Desta forma, implementamos este simples potencial torcional para todos os materiais aromáticos simulados nesta tese, incluindo o CB-UA.

Com a parametrização do CB-UA finalizada, realizamos algumas simulações empregando os dois conjuntos de cargas provindos do OPLS e da otimização de geometria em DFT/B3LYP/6-31G(d,p). Essas dinâmicas são realizadas para testar qual conjunto de parâmetros produz resultados mais satisfatórios quando comparados às propriedades macroscópicas do solvente. A primeira dinâmica trata-se apenas de uma minimização de energia no método *steepest descent* (ver a Seção 2.3) para que as posições das partículas sejam verificadas e modificadas, se necessário, para uma distância de mínima energia. A segunda DM foi realizada durante 0,5 ns no *ensemble* NVT, com termostato *v-rescale*, para uma primeira reorganização das moléculas sem reescalonamento da caixa. Subsequentemente uma outra DM no *ensemble* NPT com 10,0 ns de equilibração/termalização do sistema para obtenção dos resultados foi conduzida. Em todos os casos, foram simulados 1000 moléculas de CB-UA em uma caixa inicialmente cúbica com condição de contorno periódica (PBC) para minimizar os efeitos de borda.

A Tabela 3.2 apresenta os resultados obtidos da simulação em DM. Na literatura, encontramos os valores experimentais de densidade  $\rho = 1100,0$  [81], 1100,97 [82], 1105,80 [83] e 1106,0 [84]  $\text{kg m}^{-3}$ . Para a variação de entalpia de vaporização,  $\Delta H_{\text{vap}}$ , encontramos 35,20 [81], 40,97 [83] e 42,11 [85]  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Diante destes valores temos então, as médias de valores experimentais de  $\langle \rho \rangle = 1103,19 \text{ kg m}^{-3}$  e  $\langle \Delta H_{\text{vap}} \rangle = 39,43 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Neste caso,



TABELA 3.2 – Propriedades obtidas em DM do sistema contendo 1000 moléculas de CB no modelo UA, pressão de 1,0 atm e temperatura de 298,15 K. O tempo total simulado é de 10,0 ns no *ensemble* NPT. Os valores  $E_{\text{tot}}$  e  $\Delta H_{\text{vap}}$  são energias médias por molécula.

Origem das cargas	$T$ [K]	$\rho$ [kg m <sup>-3</sup> ]	$E_{\text{tot}}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_{\text{vap}}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
DFT	298,013	1106,800	2,388	38,550
OPLS	298,152	1112,230	4,521	34,132

percebemos que estas duas propriedades, em nossas simulações, estão muito próximas das médias dos valores experimentais<sup>5</sup>. De forma mais precisa, tanto a densidade quanto a entalpia mostraram-se mais próximas dos dados experimentais quando são utilizados os valores de carga advindos da otimização de geometria em DFT/B3LYP/6-31G(d,p). Desta forma, em todas as simulações, incluindo esta simulação do CB-UA, utilizaremos sempre as cargas atômicas parciais providas de cálculos DFT, preferencialmente no formalismo *ElectroStatic Potential* (ESP) [86–89], por conta da interação de longa distância desse método.

### 3.1.2 DIO no modelo de átomos unidos

A otimização de geometria molecular do DIO (Figura 3.3 (a)) foi realizada utilizando a base LanL2MB [90] no funcional  $\omega$ B97XD [90], pois as funções de base 6-31G na versão do Gaussian utilizada, não abrangem o átomo de iodo.

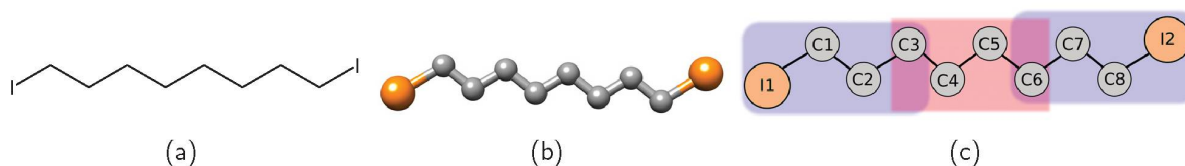


FIGURA 3.3 – Representações da molécula de DIO na sua (a) estrutura química, (b) no modelo UA e (c) suas identificações de cada sítio. As letras e números dentro das esferas servem pra indicar o tipo de átomo e sua numeração, usados para melhor distinguí-los nas interações ligadas durante a DM. As cores de fundo em (c) separam os diedros que são estudados via DFT.

Dos resultados desta otimização de geometria, retiramos os parâmetros de equilíbrio e as cargas atômicas parciais na seção “*heavy atoms*” inclusas no final do arquivo de resultados do Gaussian, que descrevem os parâmetros do modelo UA.

Devido ao grau de liberdade de torção da cadeia carbônica, o potencial torcional do DIO foi estudado via DFT/ $\omega$ B97XD/LanL2MB para os primeiros 4 átomos da cadeia (ou

<sup>5</sup>Como não há um consenso nos resultados experimentais, pois estes variam dependendo da técnica experimental empregada, utilizamos em nossas comparações as médias de valores encontrados.



4 últimos) e os 4 átomos centrais da cadeia, como está evidenciado na Figura 3.3 (c). A energia de torção foi obtida através de varreduras (também chamada de curva de potencial) nas energias a cada ângulo de  $10,0^\circ$ . Após a obtenção do perfil de energia torcional em DFT,

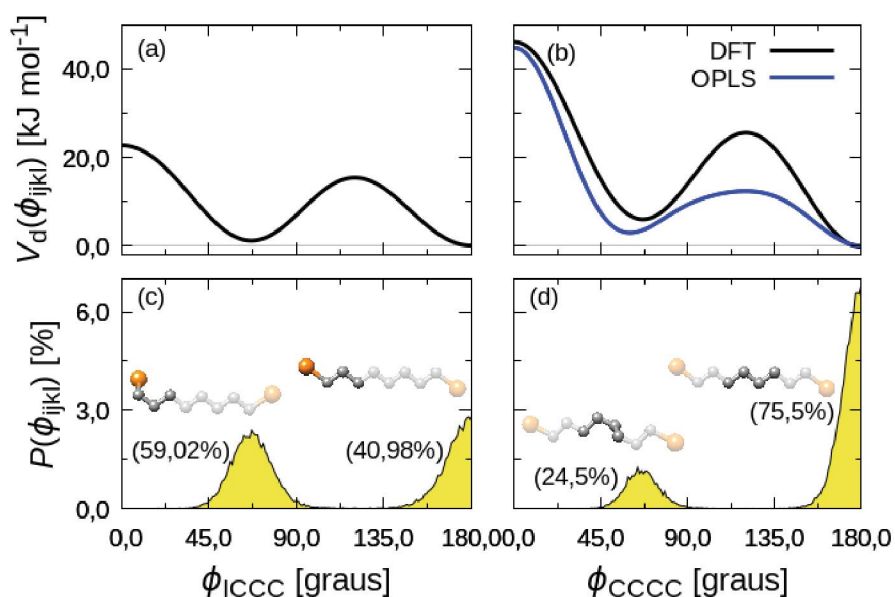


FIGURA 3.4 – Energia potencial de torção envolvendo (a) os primeiros 4 átomos e (b) os 4 átomos centrais da cadeia do DIO. As curvas pretas são ajustes sobre os resultados obtidos de DFT/ $\omega$ B97XD/LanL2MB. Os valores da curva azul foram retirados do manual do GRO-MACS [48, p. 81] e este potencial é geralmente empregado em alcanos. Nos gráficos de baixo estão as populações normalizadas dos ângulos diédricos retiradas da DM devido à estes potenciais para (c) os primeiros 4 átomos e (d) para os 4 carbonos centrais.

Figuras 3.4 (a) e (b), realizamos um ajuste (*fit*) da curva resultante pra obter os coeficientes  $C_n$  da Tabela 3.3. A função utilizada para ajustar as curvas é o potencial de R-B (último termo da Eq. (2.3)).

TABELA 3.3 – Coeficientes do potencial R-B obtidos das curvas calculadas via DFT/ $\omega$ B97XD/LanL2MB para os diedros das pontas (I1-C1-C2-C3 ou C6-C7-C8-I2) e central (C3-C4-C5-C6) da cadeia do DIO.

Diedro	$C_0$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$
pontas	6,91601	23,75920	7,39629	-42,04520	-2,92739	6,94188
centro	14,03290	32,22120	8,67106	-53,27550	0,21580	-2,13243

Os parâmetros de interações não-ligadas dos diferentes sítios presentes no DIO-UA estão apresentados na Tabela 3.1. Depois que toda parametrização foi finalizada, testamos sua validade na seguinte forma. Simulamos um sistema constituído por 1000 moléculas de DIO-

UA, totalizando 10000 partículas, durante 10,0 ns de simulação no *ensemble* NPT, numa caixa cúbica de dimensão inicial de  $(10,0 \times 10,0 \times 10,0)$  nm<sup>3</sup> com condições de contorno periódica, temperatura de 298,15 K e pressão 1,0 atm. O termostato de Nosé-Hoover [67] e o barostato MTTK [71, 72] foram utilizados para controlar a temperatura e pressão, respectivamente. O tamanho final da caixa de simulação é de  $(6,89 \times 6,89 \times 6,89)$  nm<sup>3</sup>.

As energias torcionais e as consequentes populações diédricas das moléculas de DIO, neste caso, medidas durante a DM, estão apresentadas na Figura 3.4. Pode-se observar (apenas por curiosidade) que a energia torcional do centro do DIO que calculamos via DFT tem comportamento similar com o perfil de energia reportado no manual do GROMACS (OPLS) para cadeias carbônicas, Figura 3.4 (b). Por outro lado, é fácil constatar nas Figuras 3.4 (c) e (d) que as distribuições estatísticas de ângulos diédricos na DM estão condizentes com o potencial de origem quântica. Este é um sinal de que a parametrização imposta inicialmente está sendo preservada durante a simulação computacional clássica.

Segundo o site ChemSpider [81], a densidade do solvente DIO é de  $\rho = (1800,0 \pm 10,0)$  kg m<sup>-3</sup> e  $\Delta H_{\text{vap}} = (55,2 \pm 3,0)$  kJ mol<sup>-1</sup> à temperatura ambiente. Os nossos resultados obtidos são de  $\rho = 1851,870$  kg m<sup>-3</sup> e  $\Delta H_{\text{vap}} = 54,263$  kJ mol<sup>-1</sup>, sendo que os erros associados são de +2,88% para  $\rho$  e -1,69% para  $\Delta H_{\text{vap}}$ . Como obtivemos resultados satisfatórios para estas propriedades, utilizaremos o DIO-UA com estas parametrizações (parâmetros do OPLS + parâmetros de equilíbrio e cargas provindos do DFT) em nossas simulações futuras.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO F8T2

A caracterização do polímero F8T2, no modelo UA, foi realizada por partes separadas de um mero<sup>6</sup> apenas. Para isto, primeiramente retiramos valores diretamente da tabela OPLS para uma molécula de tiofeno (presente no F8T2) e realizamos simulação em DM para testar a validade deste conjunto de parâmetros aplicado a este grupo. Na sequência, consideramos um bitiofeno (dois tiofenos ligados) com esta mesma parametrização e novamente a validamos através de DM. Nesta etapa foi necessário calcular a energia torcional entre os dois tiofenos. Por fim, a energia de torção entre este bitiofeno e o fluoreno foi obtida para fechar o processo de parametrização deste polímero. Os outros parâmetros, tanto do fluoreno quanto das cadeias laterais já são disponibilizadas na tabela OPLS.

### 3.2.1 Bitiofeno

Os grupos funcionais de um mero do F8T2 são tratados separadamente, como evidenciados por cores na Figura 3.5. Ele é composto pelo bitiofeno (BT), o fluoreno (FL) e duas cadeias carbônicas laterais, que denominamos de caudas (Tail), contendo 8 átomos de

<sup>6</sup>Do idioma grego *meros* significa "parte". É a unidade de repetição de uma cadeia polimérica.

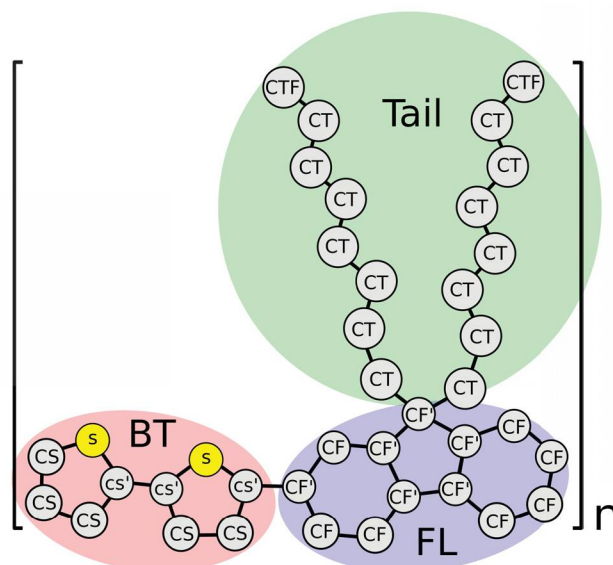


FIGURA 3.5 – Representação esquemática de um mero do F8T2 (no modelo UA) contendo as identificações de cada sítio utilizados nas interações não-ligadas. As cores de fundo separam os grupos que daremos atenção separadamente.

carbono cada.

Adaptamos alguns parâmetros da tabela OPLS (Tabela 3.4) para configurar uma molécula de tiofeno e, conseqüentemente, uma molécula de bitiofeno. Para os parâmetros de LJ, os dois primeiros conjuntos da Tabela 3.4 foram usados sem modificação, enquanto que os outros são variações dos conjuntos originais. Novamente relembremos que o comportamento dos ângulos diédricos dentro do anel, neste caso do bitiofeno e fluoreno, já foi discutido na Seção 3.1. Note também a ausência de parametrizações para o hidrogênio, pois estamos trabalhando com o modelo átomos unidos (UA).

Realizamos simulações no *ensemble* isotérmico-isobárico (com  $P = 1,0$  atm e

TABELA 3.4 – Parâmetros de LJ adaptados da tabela de parametrização OPLS, disponível no diretório do pacote GROMACS. As letras em "ID" são as mesmas identificações dos átomos na Figura 3.5 e são usados para diferenciá-los nas interações de LJ.

Material	nome OPLS	ID	massa [ $u$ ]	carga [ $e$ ]	$\sigma_{ii}$ [nm]	$\varepsilon_{ii}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
BT	opls_633	S	32,060	DFT/B3LYP/6-31G(d,p)	0,355	1,046
	opls_567	CS'	12,011		0,355	0,293
	opls_567b	CS	13,019		0,367	0,293
FL	opls_567c	CF'	12,011		0,355	0,293
	opls_568b	CF	13,019		0,367	0,293
Tail	opls_1010b	CT	14,027		0,390	0,494
	opls_068b	CTF	15,035		0,390	0,732

$T = 298,15$  K) durante 10,0 ns de DM de um sistema contendo 1000 moléculas de tiofeno diretamente no modelo UA e comparamos algumas propriedades com valores experimentais reportados na literatura. A evolução temporal dessas propriedades pode ser verificada na Figura 3.6. Após a termalização do sistema, indicada pela saturação na energia potencial, calculamos as médias das propriedades de interesse nos últimos 8,0 ns de dinâmica. Como podemos perceber na Tabela 3.5 os valores obtidos são satisfatórios, reproduzindo razoavelmente as propriedades do solvente de tiofeno, com erro de +0,42% para densidade e -9,79% na variação de entalpia de vaporização.

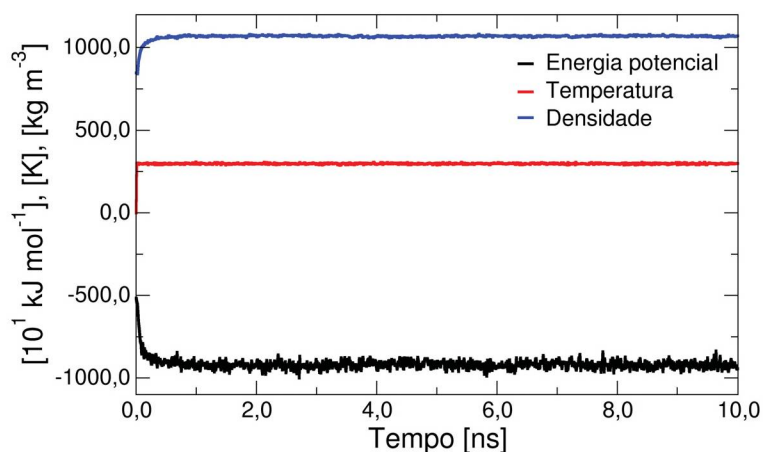


FIGURA 3.6 – Evolução temporal de algumas propriedades durante a DM do solvente tiofeno no modelo UA. Note que a energia potencial total foi dividida por 10,0 para uma melhor visualização.

A informação referente ao potencial de torção entre dois tiofenos não existe no campo de força OPLS. Por isso, o mesmo procedimento feito para escanear a energia torcional ao longo da cadeia da molécula de DIO (SEÇÃO (3.1)) foi realizado para uma molécula de bitiofeno e tal resultado está apresentado na Figura 3.7 (a). Nessa curva (DFT) foi realizada um ajuste para encontrar os coeficientes  $C_n$  do potencial Ryckaert-Bellemans, último termo da Eq. (2.3),

TABELA 3.5 – Propriedades calculadas durante a dinâmica molecular clássica no *ensemble* isotérmico-isobárico (com  $P = 1,0$  atm) para os líquidos compostos por 1000 moléculas de tiofeno e 1000 de bitiofeno, ambos no modelo UA, e valores experimentais reportados na literatura. Os Valores experimentais exp-1 foram retirados da referência [91] e exp-2 da referência [81].

Solvente	método	$T$ [K]	$\rho$ [kg m <sup>-3</sup> ]	$\Delta H_{\text{vap}}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
tiofeno	DM	298,08	1069,46	29,30
	exp-1	293,15	1064,94	32,48
bitiofeno	DM	298,04	1218,44	44,75
	exp-2	298,15	1200,00	47,80



para então serem empregados na DM. As propriedades termodinâmicas deste solvente obtidas a partir da análise dos resultados de DM após 10,0 ns de equilíbrio termodinâmico no *ensemble* NPT novamente mostraram-se aceitáveis e condizentes com a literatura (veja a Tabela 3.5). Os erros associados são de +1,536% na densidade e -6,38% na variação de entropia de vaporização.

Como visto na Figura 3.7 (b), a população de ângulos diédricos mostra certa concordância com o potencial implementado inicialmente. Pode-se observar que o diedro entre os tiofenos, estatisticamente encontra-se preferencialmente na conformação *anti*, ou seja, com ângulos acima de 90,0° e menor que 270,0°, por convenção<sup>7</sup>. A conformação *syn* é composta por 16,98% dos ângulos medidos, sendo que a probabilidade mais alta encontra-se em  $\phi_{SCCS} = 25,6^\circ$ . Na conformação *anti*, a probabilidade mais alta está em  $\phi_{SCCS} = 142,3^\circ$ , além de possuir 83,02% dos ângulos medidos.

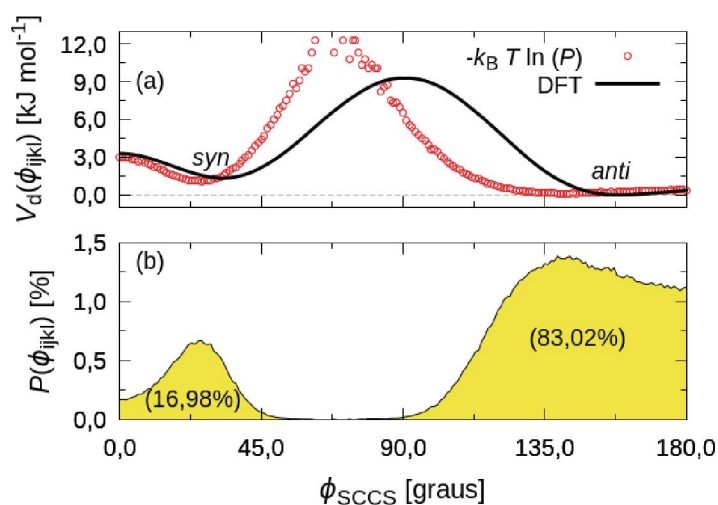


FIGURA 3.7 – Resultados obtidos para (a) a varredura do potencial interplanar entre os anéis de tiofenos do F8T2 via DFT (curva preta) e (b) a distribuição diédrica resultante da DM devido à implementação deste potencial. Os coeficientes do potencial R-B calculados são  $C_0 = 9,579660$ ,  $C_1 = 0,261873$ ,  $C_2 = -21,838700$ ,  $C_3 = 0,041753$ ,  $C_4 = 14,032800$  e  $C_5 = -1,780210$ . Os pontos vermelhos em (a) representam o potencial efetivo dado pela distribuição em (b) através da distribuição de Boltzmann.

O mínimo na curva de energia potencial para uma molécula no vácuo provinda do DFT ocorre em  $\phi_{SCCS} = 158,0^\circ$ . Porém, o ângulo mais provável na DM é mais baixo. Isso ocorre porque há energia de coesão entre diferentes moléculas durante a DM, diminuindo a barreira de potencial existente em alguns ângulos entre as conformações *syn* e *anti*. Conse-

<sup>7</sup> Levando em consideração a simetria do diedro, os resultados de população diédrica são médias dos dois lados do eixo de rotação (ou dois semicírculos). O primeiro lado é composto pelos ângulos de 0,0° à 180,0° e o segundo lado de 0,0° à -180,0°.

quentemente, há uma pequena deslocalização dos mínimos do potencial efetivo, como mostra a curva vermelha da Figura 3.7 (a). Esta curva vermelha foi obtida através da equação invertida da distribuição de Boltzmann, isto é,  $V_d = -k_B T \ln(P)$ , usando a distribuição de probabilidades da Figura 3.7 (b).

A parametrização deste potencial de torção e análise da consequente população diédrica é de grande importância para os objetivos desta etapa do trabalho, uma vez que pretendemos verificar a influência da adição do DIO dentro do solvente CB na distribuição diédrica entre estes tiofenos. Com base em dados experimentais, espera-se que o aditivo DIO facilite ou aumente a população diédrica na conformação *syn*, pois esta população diédrica de alguma forma aprimora a eficiência no transporte eletrônico em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, conforme relatado por Lourenço *et al.* [27]. Aqui procura-se entender o fenômeno envolvido nesta estabilização.

### 3.2.2 Bitiofeno-fluoreno

Da mesma forma como foi feito para todas as outras moléculas anteriores, o fluoreno (FL) juntamente com o bitiofeno (ver Figura 3.8) tiveram sua geometria molecular otimizada, desta vez através de uma abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d,p), para obtenção de alguns parâmetros de equilíbrio ( $l_0$ ,  $\theta_0$ ,  $\xi_0$ ,  $C_n$  da Eq. (2.3) e as cargas parciais). Os outros parâmetros ( $\sigma$  e  $\varepsilon$  da Eq. (2.4)) referentes às interações não-ligadas que compõem o campo de força foram retirados da tabela OPLS.

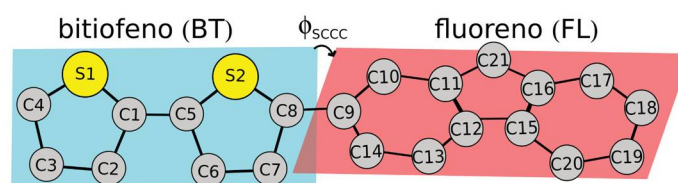


FIGURA 3.8 – Esquema da molécula de FL ligada ao BT no modelo UA e suas respectivas identificações usadas para melhor distingui-los durante os cálculos de interações ligadas.

A próxima etapa é realizar a varredura da energia torcional via DFT (Figura 3.9 (a)), entre o FL e o BT. Fitamos a curva resultante para obter os coeficientes do potencial R-B. Tais coeficientes são  $C_0 = 10,743400$ ,  $C_1 = 0,751973$ ,  $C_2 = -27,461100$ ,  $C_3 = -1,097640$ ,  $C_4 = 17,855000$  e  $C_5 = 0,410515$ . Então, realizamos simulação em DM durante 10,0 ns no *ensemble* NPT de uma solução contendo 1000 moléculas, à temperatura ambiente, para verificar a população diédrica imposta pelo potencial que implementamos.

A Figura 3.9 (b) apresenta a distribuição de ângulos diédricos. Neste caso, vemos

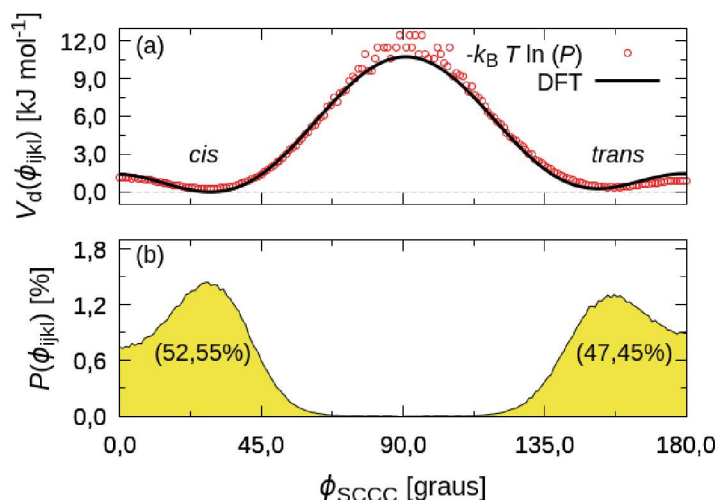


FIGURA 3.9 – Resultados obtidos para interações interplanares entre o fluoreno e tiofeno. (a) Energias torcionais entre os planos e (b) a distribuição diédrica produzida em DM-NPT com a implementação do potencial provindo da varredura via DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

que a orientação preferencial é levemente maior para a conformação *syn*. É fácil perceber também que a distribuição diédrica está totalmente condizente com o potencial implementado inicialmente, o que mostra que as energias de coesão com outras moléculas não influenciam nesta torção, ao contrário do BT. O que acontece neste caso é que o tiofeno central está confinado entre outros dois grupos funcionais; um fluoreno na sua direita e outro tiofeno à sua esquerda. Desta forma, o único grau de liberdade é a torção governada pelo potencial advindo do DFT.

A parametrização completa do polímero F8T2 (apresentada na Tabela 3.4) é formada por valores advindos da tabela OPLS para os tiofenos que já estudamos acima, para o fluoreno [36], para os grupos laterais (que chamamos de caudas e já são bem definidos na literatura [40, 92, 93]) e, agora, com o adicional dos potenciais torcionais aqui recém estudados. Desta forma, é possível construir e simular polímeros longos. Partindo de 2 ou 4 meros iniciais construímos oligômeros com 10 e 16 meros<sup>8</sup>, respectivamente, na seguinte maneira. Dos resultados das otimizações de geometria molecular via DFT/B3LYP/6-31G(d,p) usamos as coordenadas espaciais para multiplicar a quantidade de meros através de um programa na linguagem *python*. Empregando um outro programa em *python* sobre as novas coordenadas do oligômero comprido, construímos um arquivo contendo informações da sua topologia específica, tais como, os parâmetros de equilíbrio ( $l_0$ ,  $\theta_0$  e  $\xi_0$  da Eq. (2.3)).

<sup>8</sup>Seguimos a mesma faixa de pesos moleculares de 1,0 a 8,0 kDa estudada por Riccardo Alessandri e colaboradores [34].



### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Uma das técnicas experimentais comumente utilizada na construção do filme fino é a técnica de deposição por centrifugação, conhecida como *spin-coating*<sup>9</sup> [94], que trata-se de uma evaporação “forçada” de solvente. Para simular este efeito, utilizamos neste trabalho a técnica computacional proposta por Lee e Pao [33] para uma evaporação simulada de solvente. Nesta técnica, as moléculas do solvente são retiradas aleatoriamente à cada dado intervalo de tempo. Então, a taxa de evaporação, neste caso, pode ser dada tanto pela quantidade de moléculas retiradas em cada etapa, quanto pelo tempo de simulação decorrido entre as retiradas. O nosso intuito ao utilizar esta técnica computacional é tentar reproduzir um filme fino comparável aos obtidos no trabalho experimental de Lourenço *et al.* [27]. Desta forma, apresentamos os resultados obtidos para duas simulações do processo de evaporação de solvente; uma simulação contendo apenas o solvente CB na Seção 3.3.1 e outra contendo a mistura de solventes CB e DIO na Seção 3.3.2.

#### 3.3.1 Evaporação de solvente clorobenzeno do sistema F8T2/CB

O primeiro teste de aplicação da técnica de evaporação de solvente foi realizado para um sistema incluindo 1575 oligômeros, constituídos por 10 meros cada ( $\approx 5,53$  kDa e  $\approx 15,6$  nm de comprimento), inseridos dentro de uma caixa com dimensões  $(20,0 \times 20,0 \times 600,0)$  nm<sup>3</sup> e solubilizados por  $1,33 \times 10^6$  moléculas de CB (previamente equilibrados). Isto resulta no total de  $9,925 \times 10^6$  átomos no sistema.

Realizamos primeiramente uma DM para minimização de energia potencial inicial por meio do método *steepest descent* e outra no *ensemble* NVT para o solvente se organizar apropriadamente ao redor dos oligômeros. Após isto, iniciamos o processo de evaporação de solvente. Foram necessárias 674 simulações de 0,04 ns de DM no *ensemble* NVT para que todo solvente fosse retirado e o tempo físico total alcançado foi de 27,06 ns. Entre cada simulação foram removidas 1,25% de solvente (mesma porcentagem utilizada por Alessandri *et al.* [34]). Percebemos, numa primeira análise, que o tempo total simulado é extremamente curto, o que resultou numa alta taxa de evaporação. Ainda assim o tempo de 0,04 ns entre as retiradas de solvente é suficiente para termalizar o sistema, como mostra a saturação na energia potencial após a primeira extração de solvente apresentada na Figura 3.10. Após as subsequentes retiradas de solvente a energia potencial continua tendo comportamento similar a este, porém com menor intensidade, pois existem menos partículas interagindo.

<sup>9</sup>Nesta técnica, gotas da solução contendo o material (soluto e solvente) são depositados em um substrato em forma de disco. Então, esse disco gira à altas velocidades, fazendo com que o material se espalhe devido às “forças centrífugas”. Durante este processo, o solvente na superfície do filme é lançado para fora do disco. Quanto mais rápido o disco girar, maior será a taxa de evaporação. No fim, restarão apenas as moléculas mais pesadas, neste caso, os oligômeros.



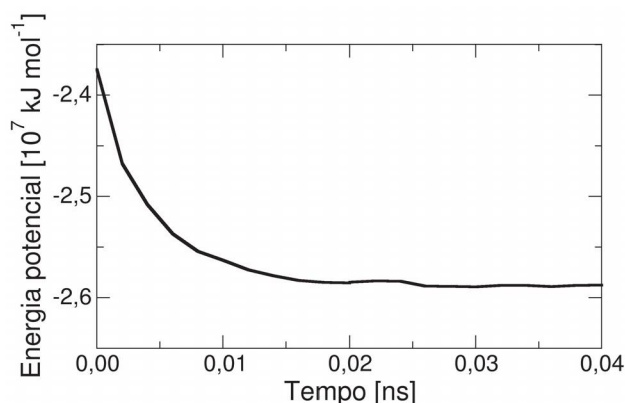


FIGURA 3.10 – Evolução temporal da energia potencial total do sistema após a primeira extração de solvente clorobenzeno.

Algumas configurações instantâneas do sistema descrito acima estão apresentadas na Figura 3.11 (a), onde a primeira caixa é de uma configuração no início da simulação, com dimensões  $(20,0 \times 20,0 \times 600,0)$  nm $^3$ . Conforme o solvente é retirado, o soluto se organiza no centro desta caixa. Após todas as retiradas de solvente, restam apenas os oligômeros formando um filme de aproximadamente 38,0 nm de espessura, evidenciado na Figura 3.11 (b).

Na terceira configuração instantânea da Figura 3.11 (a) é possível observar a presença de buracos, ou poros, se formando devido à extração rápida do solvente. Num experimento real isso corresponderia a uma taxa de 137798,567 g cm $^{-2}$  min $^{-1}$ . Este fenômeno é normalmente visto durante o processo experimental de formação do filme fino às altas velocidades de giro no método *spin-coating*. Geralmente, isto é resolvido com tratamentos térmicos, onde o sistema é submetido à altas temperaturas e resfriado na sequência até atingir a temperatura ambiente [95]. O resultado é um filme mais compacto e livre de defeitos internos, neste caso, sem poros. A eliminação destes poros maximiza o contato entre as cadeias de polímeros e, conseqüentemente, aumenta a transferência de portadores de carga dentro do próprio material. Note que esta taxa de evaporação estimada é extremamente alta e uma relação direta do tempo de simulação com o tempo físico não é trivial e nem factível [34]. Uma vez que o sistema tende ao equilíbrio rapidamente entre as retiradas de solvente (ver Figura 3.10), não é necessário longos tempos de dinâmica.

Contudo, apesar dos defeitos observados que são comumente encontrados em filmes produzidos em laboratório, verificaremos a população de conformações *syn* e *anti* entre os tiofenos através das suas distribuições de ângulos diédricos para as cadeias desta primeira simulação. Medimos estas distribuições nos primeiros momentos da evaporação, em torno de  $t \simeq 0,01$  ns, e nos momentos finais ( $t \simeq 27,0$  ns). Tais resultados estão apresentados na Figura 3.12 (a). Aqui é importante mencionar que antes de qualquer dinâmica, configuramos

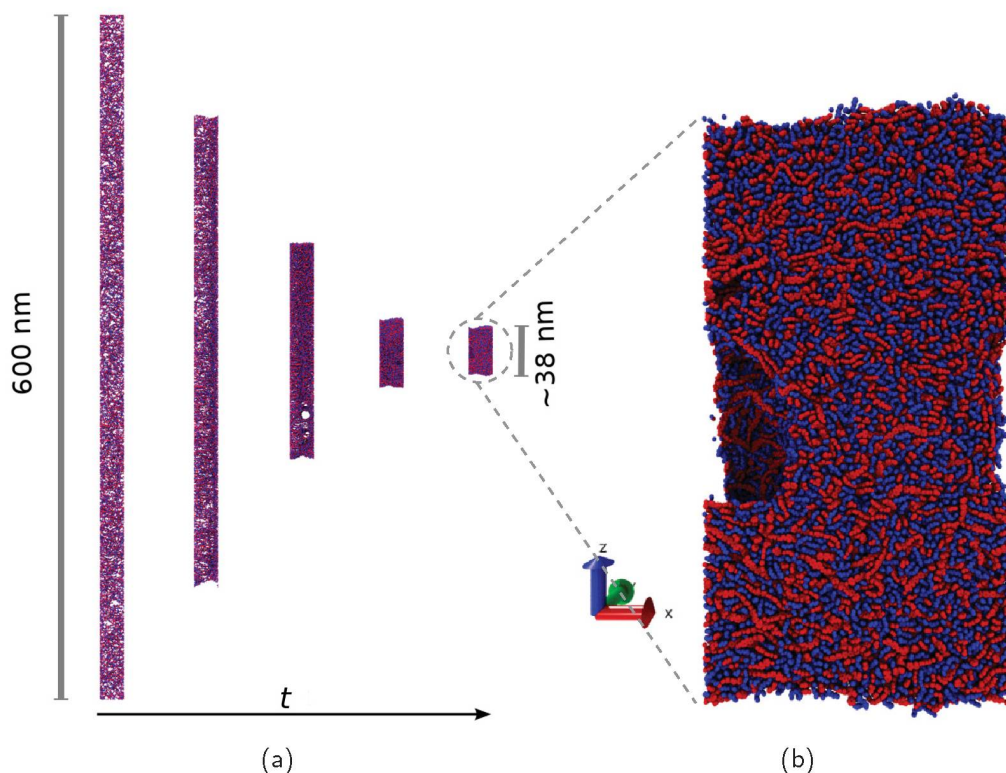


FIGURA 3.11 – Configurações instantâneas durante a DM do processo de evaporação de solvente CB (que está sendo omitido para clareza) do sistema contendo 1575 oligômeros do F8T2. (a) Evolução temporal da espessura do filme, onde a primeira caixa (da esquerda para a direita) é a caixa inicial ( $t = 0,0$  ns) e a última configuração instantânea é a caixa final em  $t = 27,06$  ns, cuja ampliação da visão lateral está apresentada na figura (b). Os bitiofenos e fluorenos (cadeias principais do F8T2) estão de vermelho e as cadeias carbônicas laterais de azul.

as estruturas iniciais com 0,0% de conformações *syn*. O que se espera, caso o solvente não tenha influência alguma sobre o soluto, é ver aproximadamente 36,0% de conformações *syn* no fim da simulação para condizer com o potencial estudado via DFT (Figura 3.12 (b)). O que vemos são apenas 0,7% de conformações *syn* no início, quando a interação F8T2–F8T2 ainda é fraca e a interação CB–F8T2 é majoritária, como mostra a Figura 3.13. No fim da simulação ( $t \simeq 27,0$  ns) onde os efeitos físicos já tiveram tempo de ocorrer, o máximo de conformações *syn* alcançado foi de 16,0%. Nesse ponto existe somente a interação F8T2–F8T2. Então, somente com os polímeros não é possível obter quantidades maiores de conformações *syn* e nem com a presença do solvente CB foi possível alcançar os 36,0% de *syn*.

Dando continuidade na verificação das conformações entre os tiofenos, adicionaremos agora o co-solvente com intuito de verificar se existem variações nas populações destas conformações influenciadas pelo aditivo, assim como reportado na literatura. Para isto, ainda modificaremos algumas propriedades, tais como a taxa de evaporação, quantidade de partículas, tamanho do polímero e volume de simulação e realizar novamente a evaporação de solvente

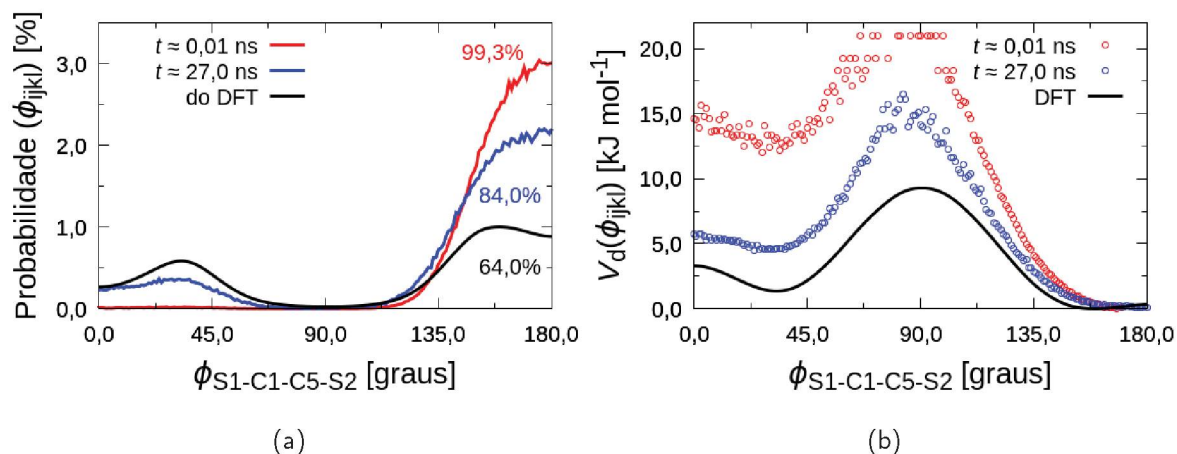


FIGURA 3.12 – Conformações entre os tiofenos do F8T2 imersos em CB. (a) População diédrica formada pelos átomos identificados como S1, C1, C5 e S2 nos momentos inicial e final da DM. Empregando a equação da distribuição de Boltzmann,  $P = \exp[-V_d/(k_B T)]$ , obtemos a distribuição resultante (linha preta) do potencial estudado via DFT. (b) Potenciais torcionais resultantes das distribuições diédricas, obtidas através da equação invertida da distribuição de Boltzmann:  $V_d = -k_B T \ln(\text{Probabilidade})$ .

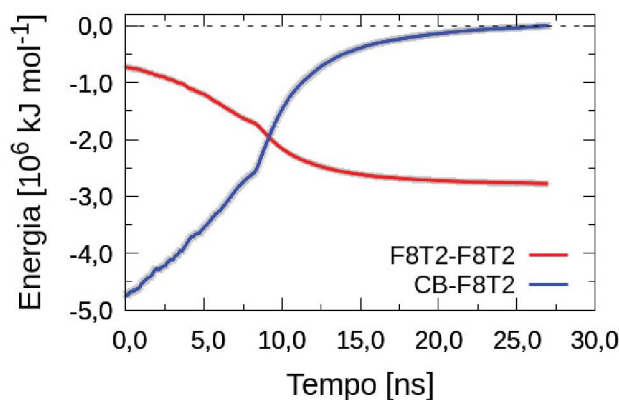


FIGURA 3.13 – Energias intermoleculares providas das interações não-ligadas durante o processo de evaporação do CB. Cada curva é a soma das energias das interações de van der Waals e eletrostática.

com a novidade da adição do co-solvente.

### 3.3.2 Evaporação de solvente clorobenzeno do sistema F8T2/CB:DIO

Em vez de trabalhar com quase 10 milhões de partículas, como no caso anterior, resolvemos simplificar o sistema para tentar tornar as simulações mais rápidas. Simulamos então um sistema de dimensões  $(30,0 \times 30,0 \times 60,0) \text{ nm}^3$  contendo 2.314.841 partículas no total, sendo que 62.400 estão no soluto, ou seja, trata-se de 100 oligômeros contendo 16 meros ( $\approx 8,84 \text{ kDa}$  e  $\approx 25,5 \text{ nm}$  de comprimento). O restante, 2.252.441 partículas, encontram-se



nos solventes; 321.103 moléculas de CB e 472 moléculas de DIO, todos no modelo UA. A proporção inicial é de 0,47% do volume de simulação preenchido com DIO e a proporção no fim da evaporação é de 99,7% do volume. Desta vez, retiramos 2,0% de solvente CB a cada 1,0 ns e todo o solvente CB foi retirado após 373 simulações sequenciais no *ensemble* NVT (com termostato *v-rescale*), resultando no total de 373,0 ns de DM e na taxa de evaporação de  $1072,689 \text{ g cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Esta mesma caixa de simulação foi triplicada no eixo *Z* através da adição de duas caixas vazias do mesmo tamanho acima e abaixo, para que o material não interaja com suas cópias nesse eixo.

Como utilizamos uma quantidade menor de polímeros, porém mais compridos, e uma caixa mais larga no plano *X-Y*, obtivemos uma filme extremamente fino, de aproximadamente 3,0 nm, como pode ser conferido na evolução temporal da espessura do filme na Figura 3.14. Ainda assim, esta espessura é suficiente para verificar os efeitos sobre os oligômeros que estão preferencialmente no plano *X-Y*.

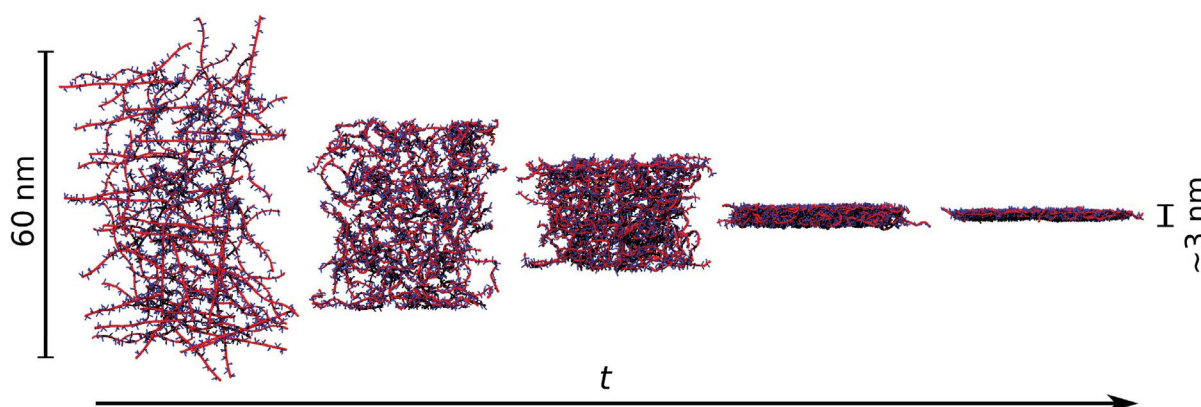


FIGURA 3.14 – Configurações instantâneas das estruturas dos oligômeros ao longo da simulação de evaporação de CB. O sistema é composto por 100 oligômeros do F8T2 contendo 16 unidades de repetição, e por solventes CB e DIO (omitidos para uma maior clareza do soluto). Os tempos de DM para as diferentes caixas de simulação são  $t = 0,0 \text{ ns}$ ,  $t = 22,0 \text{ ns}$ ,  $t = 50,5 \text{ ns}$ ,  $t = 152,0 \text{ ns}$  e  $t = 373,0 \text{ ns}$ , respectivamente. A cadeia principal do F8T2 está representada por esferas vermelhas, enquanto que as cadeias laterais estão na cor azul.

Novamente ressaltamos que antes de qualquer dinâmica todos os BTs das cadeias do F8T2 estão na conformação *anti*. Ao analisar as distribuições diédricas entre tiofenos para este novo caso (ver a Figura 3.15), vemos que as médias ponderadas dos ângulos ( $0,0^\circ$ – $180,0^\circ$ ) caem rapidamente de  $180,0^\circ$  para  $110,0^\circ$ – $120,0^\circ$  ainda nos primeiros instantes de DM. Vale ressaltar que, neste mesmo intervalo, as proporções de DIO variam de 0,47% à 0,56% do volume. A partir deste ponto as médias continuam aproximadamente constantes até o fim da



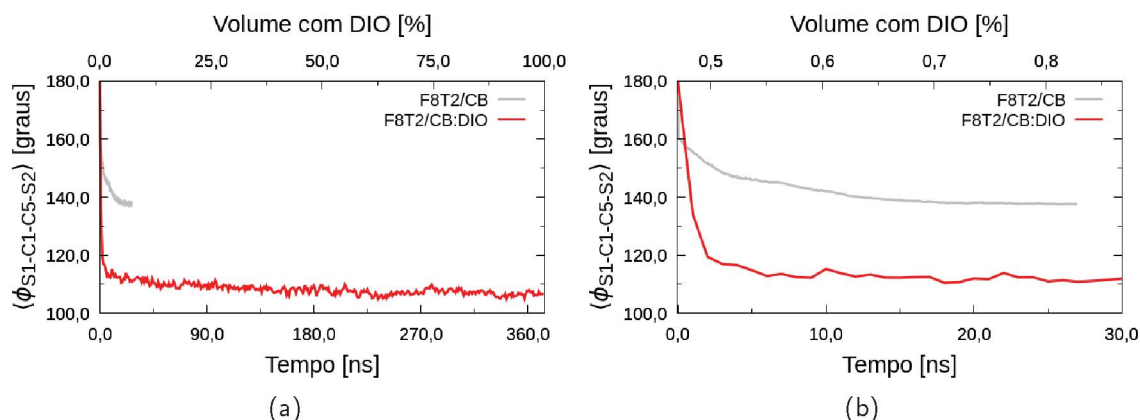


FIGURA 3.15 – Ângulos diédricos médios (ponderados pela quantidade de pontos nos ângulos de  $0,0^\circ$  à  $180,0^\circ$ ) entre tiofenos do F8T2 durante a evaporação simulada de CB. (a) Evolução temporal completa de evaporação e (b) apenas os primeiros momentos de DM para comparar melhor com o sistema anterior (linha cinza).

evaporação de CB, onde registramos uma média de  $106,6^\circ$  para o ângulo diédrico entre os tiofenos do F8T2. Este resultado nos fornece a informação de que muitas das conformações *anti* já foram convertidas em conformações *syn*. Para o caso do sistema com CB apenas, esta redução dos ângulos diédricos não acontece com muita intensidade, como pode ser verificado na Figura 3.15 (b).

De fato, no início da simulação quando a proporção de DIO é de 0,47% do volume, 18,8% dos ângulos acessados entre tiofenos já estão na conformação *syn* (veja a Figura 3.16 (a)), diferente do caso apenas com CB que foi constatado apenas 0,7%. Ao converter esta população diédrica, através da distribuição de Boltzmann, no potencial implicitamente “sentido” pelos respectivos átomos, observamos que tal distribuição ainda não condiz totalmente com o potencial que implementamos inicialmente (curva preta). A distribuição diédrica torna-se mais condizente com o potencial à medida que a proporção de CB vai diminuindo, o que pode ser visto na Figura 3.16 (b), onde a população diédrica na conformação *syn* sobe para 39,34% (além do previsto pelo potencial de torção proveniente do DFT). No trabalho de Lourenço *et al.* [27] foi visto que simplesmente a aproximação de uma molécula do DIO influencia drasticamente no potencial torcional entre os tiofenos, fazendo com que o mínimo de energia seja deslocado para pequenos ângulos diédricos (*syn*). Com estas informações, deduzimos que o solvente CB, quando é maioria na mistura, impede que o polímero visite ângulos diédricos no segundo mínimo do potencial estudado via DFT. Por outro lado, a adição do DIO<sup>10</sup>, de certa forma, blinda ou desfaz este efeito, fazendo com que mais ângulos em torno de  $40,0^\circ$  sejam acessados, e consequentemente, a característica original do potencial tende a ser retomada. Observe que as linhas verticais nas Figuras 3.16 (a) e (b) representam as médias ponderadas

<sup>10</sup>Na realidade, o CB que é retirado.

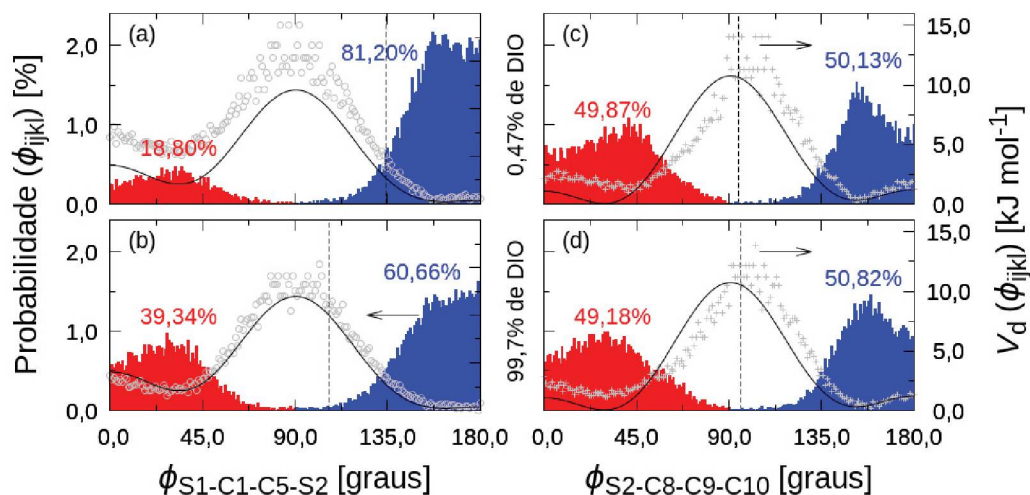


FIGURA 3.16 – (a) e (c) Ângulos diédricos acessados durante os primeiros momentos de simulação da evaporação de CB no sistema F8T2/CB:DIO. (b) e (d) Ângulos diédricos acessados durante os últimos momentos de DM. Os gráficos da esquerda apresentam a distribuição diédrica entre tiofenos (S1-C1-C5-S2) e os dois gráficos da direita, referem-se ao par tiofeno-fluoreno (S2-C8-C9-C10). Os potenciais, incluindo o implementado inicialmente (curva preta), referentes à estas distribuições diédricas também estão apresentadas e relacionadas com o eixo da direita. As linhas tracejadas verticais representam as médias ponderadas dos ângulos.

dos ângulos acessados, os mesmos apresentados na Figura 3.15 (a) (segundo e último ponto da curva vermelha, respectivamente).

Podemos deduzir que os iodios do co-solvente interagem preferencialmente com os enxofres presentes nos tiofenos pois, como mostram as Figuras 3.16 (c) e (d), as distribuições diédricas entre tiofenos e fluorenos não sofrem alteração significativa ao longo da DM, ao contrário daqueles envolvendo os dois tiofenos (Figuras 3.16 (a) e (b)).

Analisamos então a estruturação do sistema através da correlação radial de pares,  $g_{AB}(r)$ , dada pela expressão

$$g_{AB}(r) = \frac{\langle \rho_B(r) \rangle}{\langle \rho_B \rangle_{\text{local}}} = \frac{1}{\langle \rho_B \rangle_{\text{local}}} \frac{1}{N_A} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{\delta(r_{ij} - r)}{\frac{4}{3}\pi((r + dr)^3 - r^3)} \quad (3.1)$$

Esta propriedade diz como está a “densidade local” normalizada de partículas do tipo B ao redor (e à uma distância  $r$ ) de partículas do tipo A, por exemplo, quando comparada com a densidade média (de partículas do tipo B) do sistema. Na verdade, na distância  $r$  é considerado um pequeno volume de  $\frac{4}{3}\pi((r + dr)^3 - r^3)$  após a casca esférica para contar a quantidade de partículas àquela distância. O esquema da Figura 3.17 apresenta a relação desta medida com o gráfico resultante. Para mais detalhes veja a referência [96].

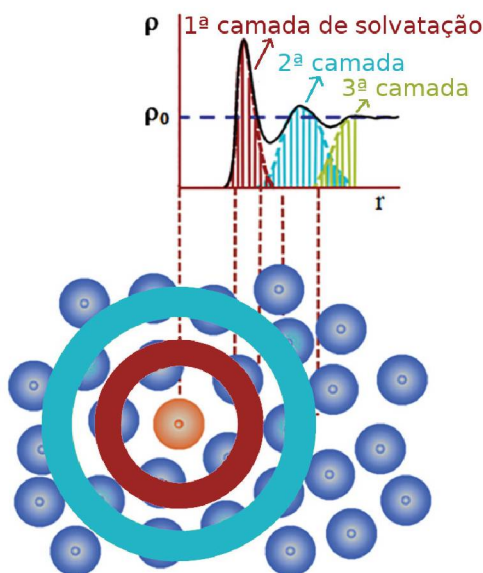


FIGURA 3.17 – Esquema da distribuição radial de pares.

FONTE: Imagem adaptada da referência [97].

Quando observamos a correlação radial de pares nos primeiros momentos de simulação, apresentada na Figura 3.18, entre os átomos de cloro (presentes no CB) e de enxofre (presentes no F8T2), percebemos que no primeiro sistema simulado (F8T2/CB) existe uma primeira camada de solvatação bem definida. Com a inserção do DIO no segundo sistema, há um decréscimo na intensidade da primeira camada de solvatação, indicando mais uma vez que o DIO interage mais com os enxofres. Desta forma, também deduzimos que o DIO exerce uma espécie de blindagem espacial, já que a densidade de cloro ao redor dos enxofres diminuiu.

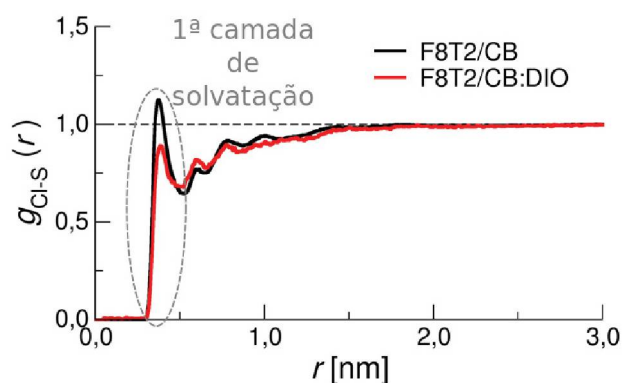


FIGURA 3.18 – Distribuição radial de pares entre os átomos de cloro e enxofre presentes no CB e no F8T2, respectivamente. Os valores foram calculados no início da simulação de cada sistema.



Por outro lado, o surgimento das conformações *syn* acarreta no aparecimento de um segundo pico de absorção de luz no espectro de luz visível e ultravioleta (UV-Vis), como visto no estudo de Lourenço *et al.* [27] ao calcular transições eletrônicas em TD-DFT<sup>11</sup> [98, 99]. Recentemente, estudos experimentais conduzidos no Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), mostraram que a adição do DIO também favorece absorção de luz no espectro de energias mais baixas, além da aparição do segundo pico, porém para apenas certas concentrações iniciais do aditivo.

A produção dos filmes finos e medição da absorção luminosa no LOEM foram realizadas na seguinte maneira: uma solução de 1,0 mL de F8T2 foi dissolvida em clorobenzeno em uma concentração de 5,0 mg mL<sup>-1</sup>. Esta solução foi dividida em cinco garrafas em volumes iguais e estas soluções foram misturadas com diferentes concentrações (em volume) do aditivo DIO de 0,5%, 1,0%, 2,0%, 3,0%. O mesmo procedimento foi realizado para a fabricação dos filmes de F8T2 com outro aditivo, o octano (OCT). Assim, os filmes finos foram depositados por *spin coating* (900 rpm / 60 segundos) sobre substratos de vidro à temperatura ambiente. Os filmes foram depositados dentro de um ambiente controlado usando uma glove box da marca MBraun. Finalmente, os espectros de absorção UV-Vis dos filmes de F8T2 e F8T2 com diferentes porcentagens dos aditivos DIO e OCT foram medidos no ar usando o espectrofotômetro UV/Vis/NIR PerkinElmer LAMDA 150. A Figura 3.19 (a) apresenta estes resultados experimentais. Note que acima de 2,0% de DIO há um decréscimo na intensidade de absorção e o segundo pico tende a desaparecer, ou seja, há um efeito reverso a partir desta concentração.

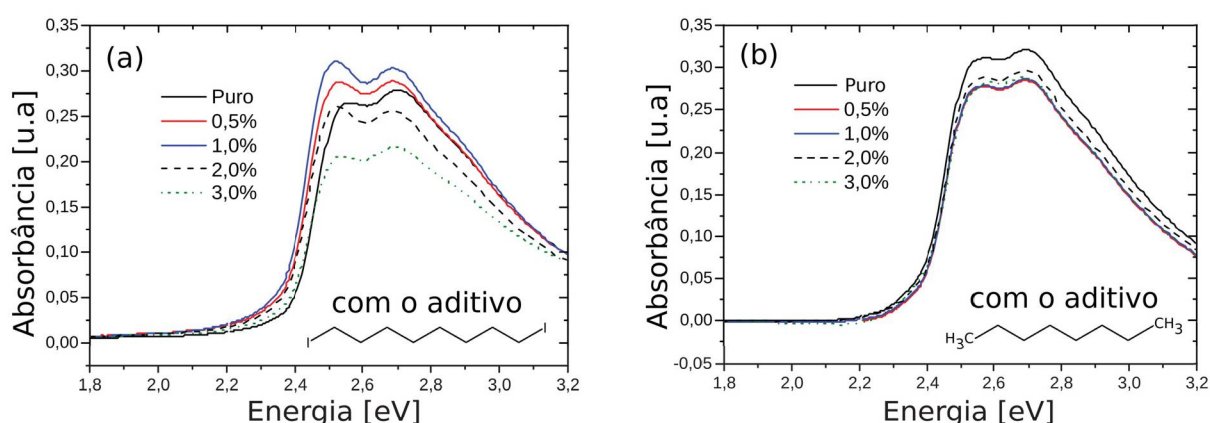


FIGURA 3.19 – Absorção de luz no espectro visível para filmes finos processados com o solvente CB puro e com algumas concentrações iniciais do (a) aditivo DIO e (b) do aditivo OCT.

FONTE: Estes dados experimentais foram cedidos pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Optoeletrônica Molecular da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

<sup>11</sup> Acrônimo derivado do termo em inglês *Time-Dependent Density Functional Theory*.



Os experimentalistas colaboradores também perceberam que, com a adição do OCT (molécula similar ao DIO, porém sem os iodios), o segundo pico na absorção de luz não é tão intenso, como visto na Figura 3.19 (b). Isto indica mais uma vez que a interação iodo—enxofre tem grande importância no surgimento das conformações *syn*.

As diferentes conformações vinculadas às distribuições diédricas influenciam no comprimento dos oligômeros, pois tanto a planaridade quanto o comprimento é dependente da conformação *anti/syn*. Quanto mais conformações *syn*, mais cadeias laterais tendem a estar mais próximas, fazendo com que o polímero se torne helicoidal [27, 100], como mostra as distâncias fim-a-fim ao longo da evaporação de solvente, Figura 3.20. O acréscimo destas conformações *syn* também diminui a planaridade das cadeias<sup>12</sup>, uma vez que o seu mínimo de energia está em torno de  $40,0^\circ$  e não  $0,0^\circ$ . Inicialmente, os oligômeros encontram-se com comprimento próximo de  $\langle R \rangle = 22,0$  nm. A partir da metade da evaporação este valor já está

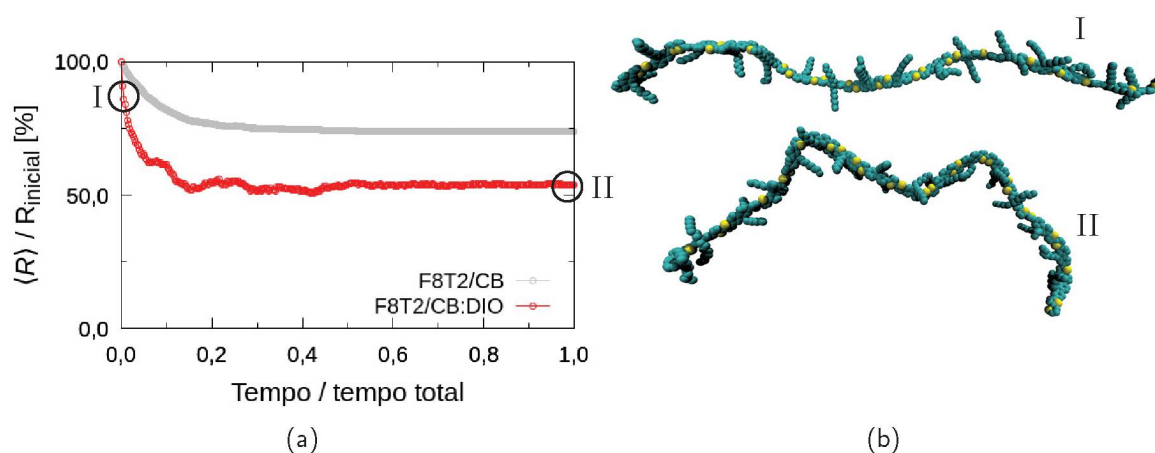


FIGURA 3.20 – (a) Médias normalizadas das distâncias fim-a-fim de 1575 oligômeros (10 meros) no sistema F8T2/CB e de 100 oligômeros (16 meros) no sistema F8T2/CB:DIO em função do tempo (normalizado) do processo de evaporação simulada de solvente. Os comprimentos estão normalizados pelo comprimento inicial do respectivo oligômero e o tempo está normalizado pelo tempo total de evaporação de solvente. (b) Exemplos da configuração instantânea do oligômero esticado (I) e encurvado (II) no segundo sistema.

estabilizado em torno de  $\langle R \rangle = 12,0$  nm. Nota-se também que a população diédrica neste ponto encontra-se saturada (ver Figura 3.15 (a)), boa parte desta população encontra-se na conformação *syn* e consequentemente, os oligômeros estão mais encurvados do que no caso em que utilizamos o solvente CB puro.

<sup>12</sup>Note que essa é uma afirmação diferente da conclusão do trabalho de Lourenço *et al.* [27] quando simularam 1 oligômero com 5 meros apenas via DFT.

### 3.4 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS

Todos os resultados que obtivemos a partir das parametrizações utilizadas mostraram boa correlação entre si e em grande parte condizentes com a literatura, tais como as propriedades termodinâmicas dos solventes. Outro exemplo é a constatação nos resultados da DM de distribuições diédricas equivalentes aos potenciais torcionais (estudados via DFT) implementados nessas simulações.

Com intuito de testar a técnica de extração de solvente, em outro cenário realizamos a evaporação simulada de CB de um sistema relativamente grande contendo 1575 oligômeros do F8T2 com 10 meros, durante 27,06 ns. Percebemos alguns defeitos no filme fino resultante de 38,0 nm de espessura, originados da alta taxa de evaporação assumida nas evaporações. Para esse sistema a concentração de conformações *syn* está estatisticamente abaixo da concentração esperada ao se assumir uma distribuição de Boltzmann com o potencial de torção dado por cálculos de DFT. Isto indica que o CB não permite que tais conformações sejam acessadas com altas probabilidades. No segundo sistema, um pouco menor ( $\simeq 23,33\%$  das partículas do sistema anterior), porém com um taxa de evaporação menor e com a novidade da adição do co-solvente DIO, mostramos, através da Figura 3.16, que as distribuições diédricas assumindo uma estatística de Boltzmann estão mais próximas das curvas de potencial entre os tiofenos. Entretanto, a concentração de conformações *syn* está condizente com aquela prevista usando DFT.

Percebemos, nas duas evaporações, citadas que o CB em grandes quantidades (comparadas à quantidade de DIO) impede que conformações *syn* sejam acessadas. Com a diminuição da quantidade de CB, e neste caso, o aumento de DIO, tais conformações foram retomadas. O fato do DIO interagir mais fortemente com os tiofenos do soluto, faz surgir o efeito de blindagem eletrostática e espacial entre eles. Isto ocorre porque as cargas atômicas parciais do iodo e do enxofre são opostas e de maior intensidade entre todas as outras partículas, além das suas energias de interação de van der Waals (parâmetro  $\varepsilon$  da Eq. (2.4)) serem maiores. Então, os enxofres (com cargas de mesmo sinal) conseguem permanecer lado a lado mais facilmente, *i.e.* aparecem mais conformações *syn* e, conseqüentemente, o segundo pico no espectro de absorção de luminosa do material. Portanto, o uso do aditivo DIO, ainda que com baixas concentrações iniciais, mostrou permitir conformações/morfologias no polímero F8T2 que permitem a absorção de luz com energias mais baixas, diferente do caso de quando se usa apenas o solvente halogenado CB.

Baseados nestes resultados, sugerimos a utilização de outros aditivos com estruturas e distribuições de cargas semelhantes a do DIO [19], desde que o átomo das pontas de dada molécula tenha carga oposta e de maior intensidade aos enxofres no F8T2. Por exemplo, a

molécula 1,8-octanoditiol [24, 25, 101, 102] que tem um enxofre ligado a um hidrogênio no lugar do iodo. Neste caso, o enxofre ficará com carga negativa (ao contrário do enxofre do F8T2) por conta do seu hidrogênio, o que pode induzir efeitos semelhantes aos observados quando o DIO é utilizado.

## CAPÍTULO 4 - ESTUDO DA MORFOLOGIA RESULTANTE DA TROCA DE UM SOLVENTE HALOGENADO POR UM SOLVENTE VERDE

Neste capítulo estudamos o sistema do segundo exemplo que citamos na introdução desta tese sobre as consequências da troca de um solvente halogenado por um solvente menos danoso à saúde das pessoas e ao meio-ambiente (“verde”). Nesse caso específico o sistema será composto pelo polímero conjugado PTB7-Th solubilizado nos solventes orto-diclorobenzeno (*o*-DCB) e orto-metilanisol (*o*-MA), separadamente. O nosso intuito é estudar as influências destes dois solventes na morfologia do filme fino e, de alguma forma, tentar evidenciar a aplicabilidade do solvente não-halogenado em OPVs. Para isto, modelamos este sistema de forma similar ao proposto no capítulo anterior, onde os solventes são, primeiramente estudados via DFT (Seção 4.1). Uma vez ajustados os parâmetros que compõem seus campos de força, eles são validados através da comparação com resultados experimentais reportados na literatura. Na Seção 4.2, apresentamos a parametrização do polímero PTB7-Th. O filme fino foi criado através da evaporação simulada de solvente, detalhada na Seção 4.3, via DM. Na Seção 4.4, fazemos uma breve descrição da simulação em Monte Carlo que utilizamos para verificar (de forma simplista) o comportamento dos portadores de cargas nos filmes finos resultantes da dinâmica molecular. Os principais resultados são apresentados e discutidos na Seção 4.5, onde os comparamos com a estrutura obtida por colaboradores do laboratório de Dispositivos NanoEstruturados (DiNE). Por fim, na Seção 4.6 apresentamos as considerações finais sobre este capítulo.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLVENTES *o*-DCB E *o*-MA

As otimizações de geometria molecular no estado fundamental de um oligômero do PTB7-Th contendo duas unidades de repetição (2 meros) e as moléculas *o*-DCB e *o*-MA (ver Figura 4.1) foram realizadas numa abordagem DFT/ $\omega$ B97XD/6-31G(d,p). Queremos nestas otimizações encontrar os parâmetros de equilíbrio  $l_0$ ,  $\theta_0$ ,  $\xi_0$  na Eq. (2.3) e as cargas atômicas parciais no formalismo *ElectroStatic Potential* (ESP) [86–89], além da obtenção do perfil de energia torcional. Para garantir a rigidez dos anéis, empregamos o potencial de torção da Figura 3.2. Os outros parâmetros do campo de força foram retirados da tabela OPLS e apresentados na Tabela 4.1. Consideramos tanto os solventes, quanto o soluto já no modelo de átomos unidos (UA), por isso não há parametrização para o hidrogênio nesta tabela. Primeiramente, vamos estudar os solventes.

A validação dos parâmetros obtidos para os solventes foi realizada através do seguinte procedimento. Adicionamos aleatoriamente 1000 (1000) moléculas de *o*-DCB (*o*-MA) dentro de uma caixa tridimensional de simulação com dimensões  $(8,0 \times 8,0 \times 8,0) \text{ nm}^3$   $((10,0 \times 10,0 \times 10,0) \text{ nm}^3)$ . Então, realizamos duas simulações sequenciais em DM:



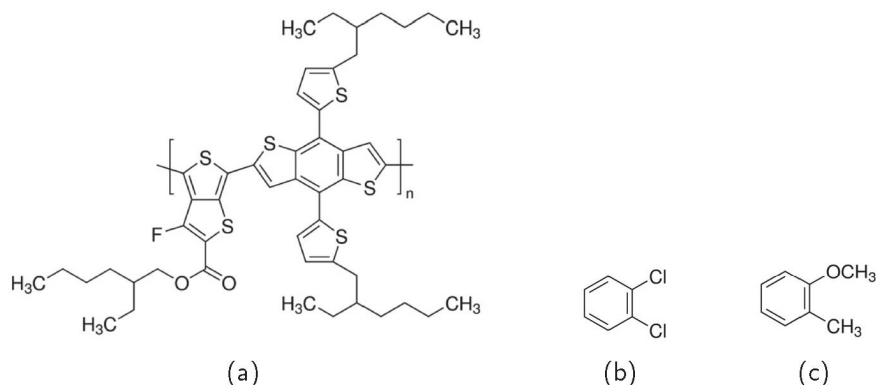


FIGURA 4.1 – Estruturas químicas (a) do polímero PTB7-Th, (b) de uma molécula de o-DCB e (c) de uma molécula de o-MA.

FONTE: As imagens foram adaptadas do banco de dados Sigma-Aldrich. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com>.

- Minimização de energia potencial ao longo de  $1,0 \times 10^7$  passos de iteração, ou até que a força máxima entre partículas fosse menor que  $10,0 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ . Empregou-se o método *steepest descent* com intuito de evitar sobreposições de partículas ou mesmo a alta proximidade entre elas;
- Equilibração termodinâmica durante 20,0 ns de DM no *ensemble* isotérmico-isobárico (NPT) através do método de integração *velocity*-Verlet com incremento

TABELA 4.1 – Parâmetros adaptados do campo de força OPLS para os solventes o-DCB e o-MA e para o polímero PTB7-Th. Estes valores são disponibilizados pelo GROMACS.

Material	nome OPLS	identificação	massa [u]	carga [e]	$\sigma_{ij}$ [nm]	$\varepsilon_{ij}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
PTB7-Th	opls_1013	C0	12,011	DFT / $\omega$ B97XD / 6-31G(d,p)	0,355	0,292
	opls_568b	CS	13,019		0,367	0,292
	opls_1010b	C2	14,027		0,390	0,494
	opls_068b	C3	15,035		0,390	0,732
	opls_236	O	15,999		0,296	0,878
	opls_164	F	18,998		0,294	0,255
	opls_633b	S	32,060		0,355	1,046
o-DCB	opls_1013	C0	12,011	DFT / $\omega$ B97XD / 6-31G(d,p)	0,355	0,292
	opls_1014	C1	13,019		0,367	0,460
	opls_1012	Cl	35,453		0,340	1,255
o-MA	opls_1013	C0	12,011	DFT / $\omega$ B97XD / 6-31G(d,p)	0,355	0,292
	opls_1014	C1	13,019		0,367	0,460
	opls_068b	C3	15,035		0,390	0,732
	opls_236	O	15,999		0,296	0,878

de tempo de 2,0 fs (típico para o modelo UA).

Em todas as simulações citadas acima consideramos a condição de contorno periódica (PBC) nas três direções para imitar a condição de *bulk*. A temperatura-alvo foi de  $T = 298,15$  K controlada pelo termostato Nosé-Hoover e a pressão-alvo utilizada foi de  $P = 1,0$  atm, controlada pelo barostato MTTK.

A Figura 4.2 apresenta algumas configurações instantâneas da evolução temporal do volume de simulação para os dois solventes simulados, bem como a medida de correlação entre partículas  $g_{AB}(r)$ , dada pela Eq. (3.1), entre os centros de massa de cada molécula no fim da DM. Nota-se que a estruturação dos dois solventes é bem similar, pois eles têm estruturas químicas parecidas, ou seja, possuem um anel aromático ligado a dois pequenos grupos funcionais.

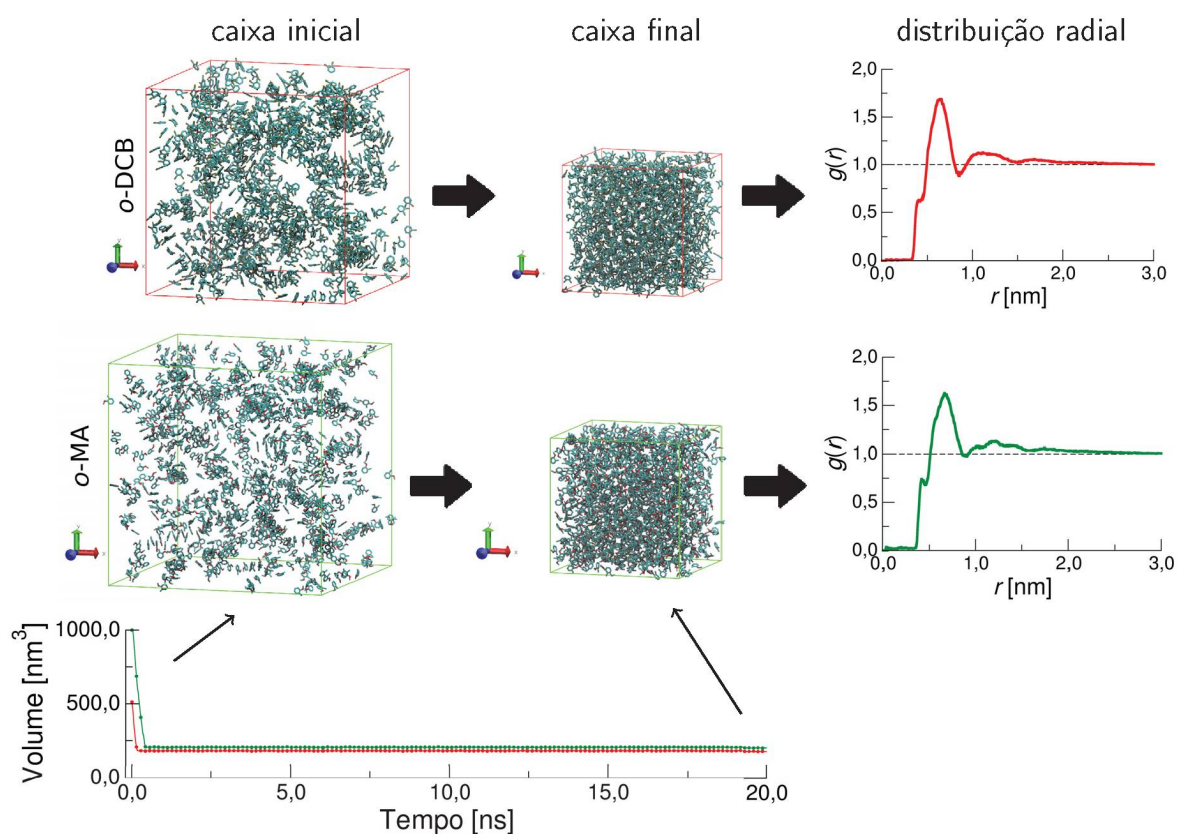


FIGURA 4.2 – Evolução temporal do volume de simulação durante 20,0 ns de DM dos sistemas contendo 1000 moléculas de *o*-DCB (caixas de cima) e 1000 moléculas de *o*-MA (caixas de baixo), ambas no modelo UA, no *ensemble* NPT com  $T = 298,15$  K e  $P = 1,0$  atm. No lado direito estão apresentadas as distribuições radiais finais de cada sistema.

Dos resultados das simulações calculamos as densidades de massa (Figura 4.3 (a)), as

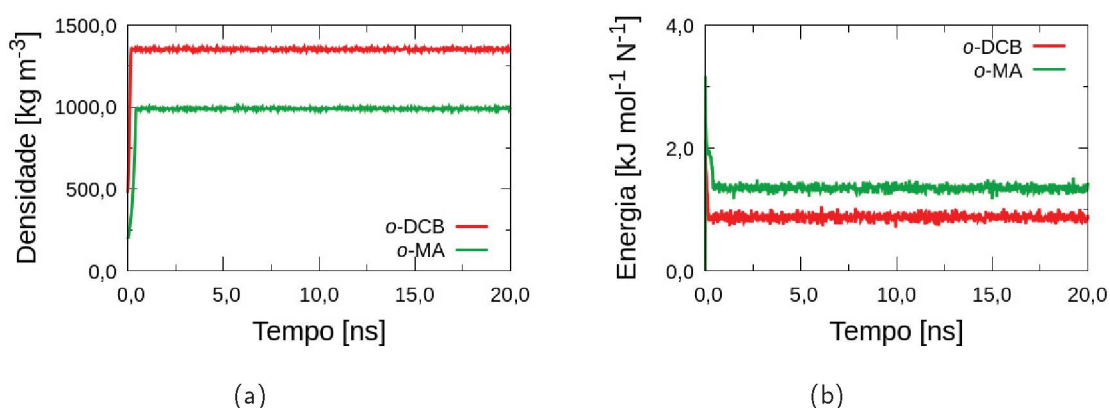


FIGURA 4.3 – Evolução temporal da (a) densidade de massa e (b) da energia total por partícula durante a DM no *ensemble* isotérmico-isobárico à  $T = 298,15 \text{ K}$  e  $P = 1,0 \text{ atm}$ . Cada solvente é constituído por 1000 moléculas no modelo de átomos unidos.

quais são de  $1352,07$  e  $990,12 \text{ kg m}^{-3}$ . Tais valores são compatíveis com os que encontramos na literatura:  $1300,3 \text{ kg m}^{-3}$  [103, 104] para o o-DCB e  $985,0 \text{ kg m}^{-3}$  [105] para o o-MA. O erro associado à este resultado é de  $+3,98\%$  e  $+0,52\%$ , respectivamente.

A variação de entalpia de vaporização destas simulações é de  $44,82 \text{ kJ mol}^{-1}$  para o o-DCB e  $33,28 \text{ kJ mol}^{-1}$  para o o-MA. Na literatura estão reportados os valores de  $40,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  [81] e  $39,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  [81] para estes solventes, respectivamente. A equilibração termodinâmica pode ser conferida através das médias saturadas da energia total por partícula, Figura 4.3 (b). Ainda assim, o solvente não-halogenado apresenta maior energia total, uma vez que possui uma maior quantidade de sítios interagentes, ou seja, ele possui mais graus de liberdade internos.

As propriedades termodinâmicas calculadas acima para os solventes mostraram-se condizentes com a literatura e esperamos que eles proporcionem efeitos macroscópicos no soluto da mesma forma que em laboratório.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO PTB7-Th

Os parâmetros da Tabela 4.1 foram escolhidos porque algumas das partes características do polímero PTB7-Th, tais como benzenos, tiofenos e cadeias carbônicas estão bem definidas na tabela OPLS, assim como no caso do polímero F8T2 do capítulo anterior. Através de uma rotina escrita na linguagem de programação *python*, configuramos uma cadeia polimérica no tamanho almejado partindo dos dois meros, cujas estruturas foram previamente otimizadas numa abordagem DFT/ $\omega$ B97XD/6-31G(d,p). Optamos por criar o oligômero com 12 meros (ver Figura 4.4) no modelo UA, totalizando 696 partículas ( $\approx 10,7 \text{ kDa}$  e  $\approx 14,06 \text{ nm}$



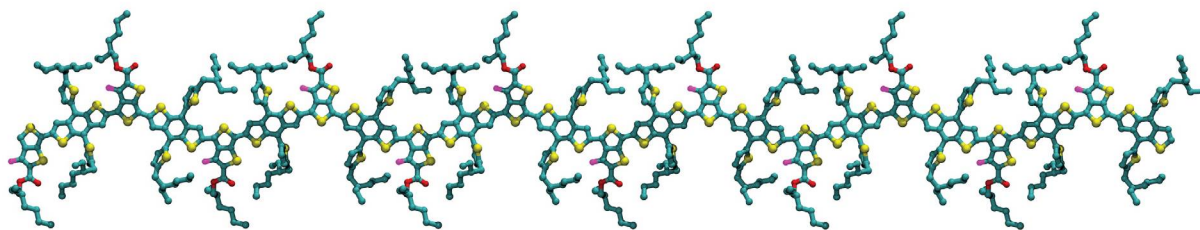


FIGURA 4.4 – Configuração instantânea de um oligômero PTB7-Th no modelo UA contendo 12 unidades de repetição, construído a partir de 2 meros otimizados. Os átomos de carbono estão representados pela cor ciano, os de oxigênio de vermelho, os de enxofre de amarelo e os de flúor de rosa.

de comprimento). A partir desta nova geometria é que obtemos os parâmetros  $l_0$ ,  $\theta_0$  e  $\xi_0$  utilizando outra rotina em *python* que escreve a topologia completa no formato compatível com o GROMACS. Sem estas rotinas, ou *scripts*, a construção dessas topologias seria inviável.

Para se caracterizar totalmente a torção ao longo da cadeia principal e envolvendo os tiofenos localizados na lateral do polímero, é necessário estudar 3 diferentes ângulos diédricos próprios: um deles envolve os sítios identificados como ST1-CT1-CT4-ST4, outro envolve os sítios ST5-CT5-CT1-ST1 e outro, os sítios ST3-CT3-CB-CT5 (ou ST2-CT2-CB-CT5 por conta da simetria). Todos estes sítios estão apresentados na Figura 4.5 (a). A varredura de energia torcional foi realizada através do método DFT/ $\omega$ B97XD/6-31G(d,p), e o resultado está apresentado nas Figuras 4.5 (b). Destes resultados obtemos os coeficiente  $C_n$  do potencial R-B a serem usados na DM e concluímos a parametrização do PTB7-Th.

### 4.3 EVAPORAÇÃO SIMULADA DE SOLVENTE

Aplicamos novamente a técnica de evaporação simulada de solvente, onde, neste caso, uma porcentagem fixa de 1,25% de solvente é extraída a cada 0,5 ns de DM. A caixa inicial tem dimensões (10,0×10,0×60,0) nm<sup>3</sup>, preenchida com 100 oligômeros de PTB7-Th de forma aleatória. Então, essa caixa é duplicada e preenchida com os solventes previamente equilibrados na Seção 4.1. Desta forma, numa caixa couberam 19.931 moléculas de *o*-DCB; chamaremos este sistema de S1. Na segunda caixa couberam 17.274 moléculas de *o*-MA; chamaremos este sistema de S2. A quantidade resultante de partículas é de 229.048 e 225.066 no S1 e S2, respectivamente. Na sequência, os tamanhos destas duas caixas no eixo Z (altura) são triplicadas ao se considerar uma caixa vazia em cima e outra em baixo da caixa principal. O intuito é evitar o contato direto do soluto na caixa principal com a sua cópia neste mesmo eixo ou permitir o ocasional fluxo de solvente. Este tipo de consideração é conhecida como geometria do tipo *Slab* [42].



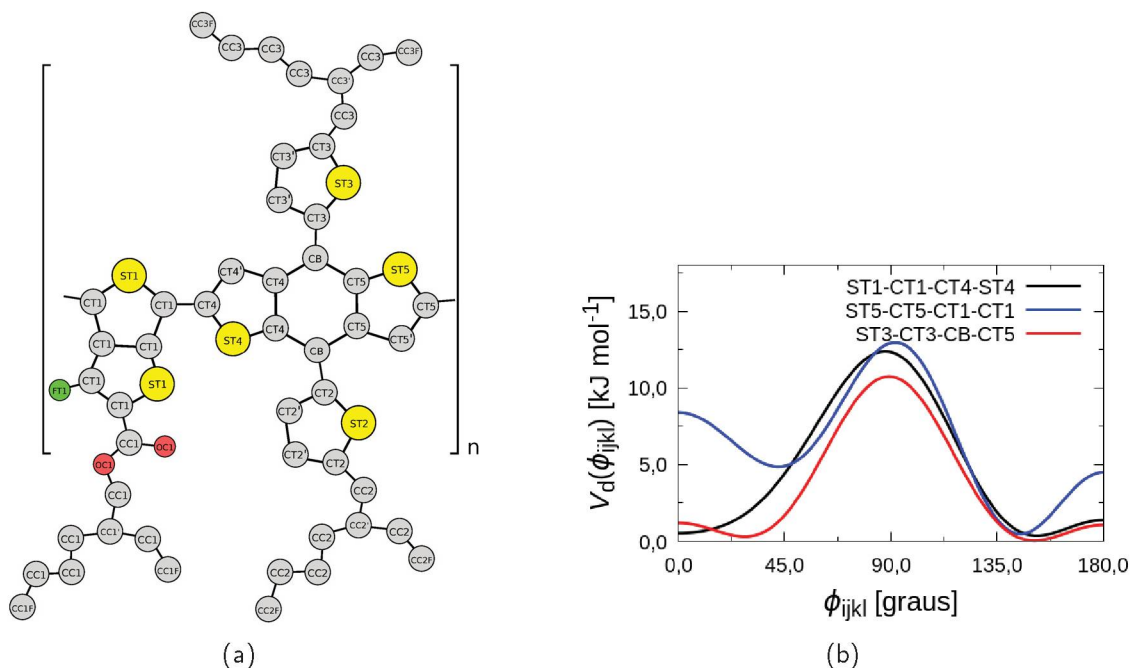


FIGURA 4.5 – (a) Representação das identificações de cada sítio dentro do polímero PTB7-Th usados em diferentes interações durante a DM. (b) Perfil de energia torcional ao longo da cadeia do PTB7-Th. Estas energias foram obtidas através de DFT/ $\omega$ B97XD/6-31G(d,p).

Executamos o mesmo protocolo de simulação realizado na primeira parte desta tese, ou seja, baseado no protocolo disponibilizado no trabalho de Alessandri *et al.* [34]. Para o primeiro caso, sistema S1, foram necessárias 340 etapas para “evaporar” todo o solvente. Em cada etapa foi realizada uma simulação, isolada e sequencial, no *ensemble* NVT com  $T = 298,15$  K durante 0,5 ns de DM. O tempo total de secagem do solvente foi de 170,0 ns. Já no segundo sistema, S2, foram necessárias 328 etapas para que todo o solvente tivesse sido retirado, resultando em 164,0 ns de DM.

O pequeno tempo de simulação entre as retiradas de solvente e a própria porcentagem de retirada refletem numa taxa de evaporação ultra rápida [33]. Porém, ainda assim o sistema tende ao equilíbrio rapidamente após a retirada de solvente [32]. A Figura 4.6 apresenta a evolução temporal da morfologia dos oligômeros de PTB7-Th. Note que nestas imagens o solvente foi omitido para que possamos visualizar melhor o soluto.

#### 4.4 MOBILIDADE DE PORTADORES DE CARGA (MONTE CARLO)

Uma das mais importantes propriedades em dispositivos fotovoltaicos em geral é a mobilidade elétrica dos portadores de carga. A estimativa dos valores desta propriedade nos filmes simulados foi obtida empregando o método de Monte Carlo (MC). Esse método foi usado para simular as cargas se difundindo nas configurações dos polímeros através de

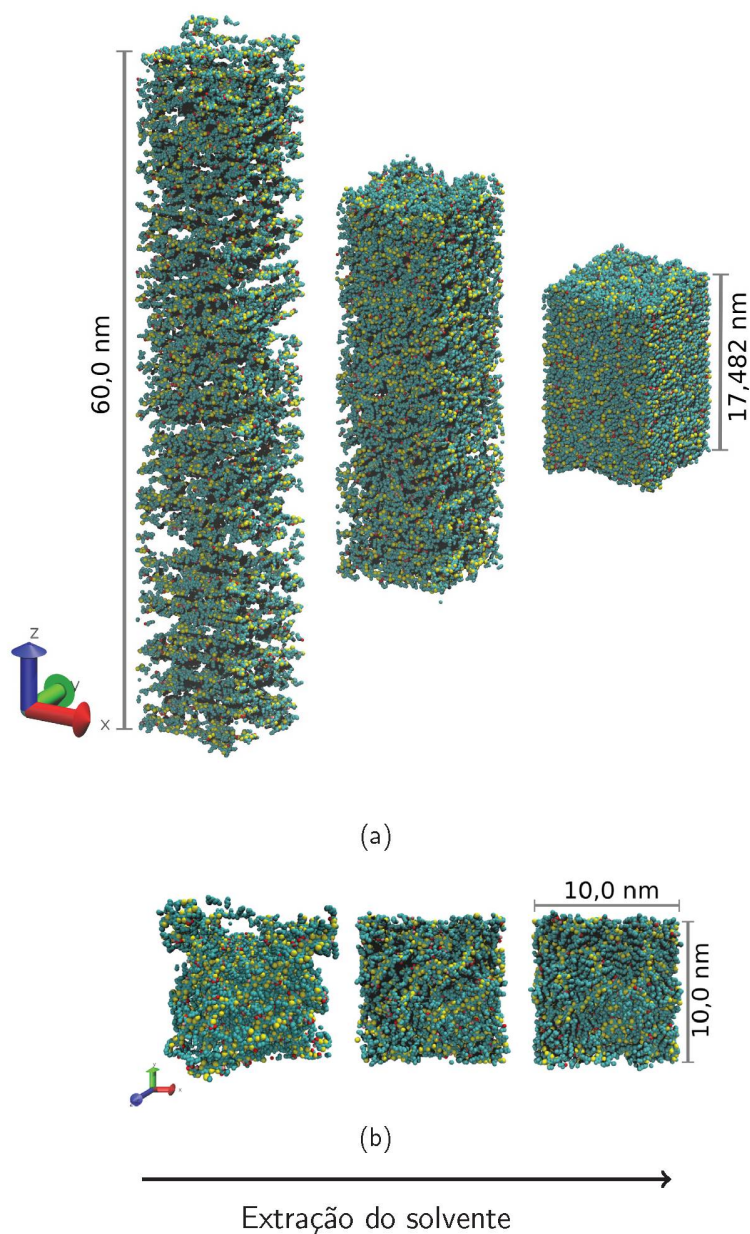


FIGURA 4.6 – Evolução temporal da caixa de simulação durante o processo de evaporação simulada de solvente *o*-DCB nos tempos de 1,0 ns (figuras da esquerda), 20,0 ns (figuras do centro) e 170,0 ns (figuras da direita) de simulação computacional em DM. (a) Vista lateral e (b) de cima. Para uma melhor visualização do soluto todo o solvente está sendo omitido nestas imagens e os átomos estão apresentados na representação VDW nas cores ciano (carbonos), rosa (flúors), amarelo (enxofres) e vermelho (oxigênios).

passeios aleatórios [106]. Nosso propósito é obter as mobilidades de portadores de cargas positivas (buracos) de cada material e comparar, no mínimo qualitativamente, com os valores obtidos experimentalmente pelo grupo de pesquisa DiNE.

O transporte de cargas pode ser estudado, de uma forma mais ideal<sup>1</sup>, através da

<sup>1</sup>Alguns outros efeitos são negligenciados, como armadilhas, por exemplo.

relação de Einstein para a **mobilidade de buracos** ( $h^2$ ) e válido para campo elétrico pequeno, dada por

$$\mu_h = \frac{eD_h}{k_B T}, \quad (4.1)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $e$  é a carga elementar,  $T$  é a temperatura no material e  $D_h$  é o coeficiente de difusão de buracos, que, para o caso tridimensional, é expresso por

$$D_h = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [R(t) - R(0)]^2 \rangle}{6t}, \quad (4.2)$$

onde  $(R(t) - R(0))$  é distância entre as posições da carga no tempo  $t$  e no tempo inicial em  $t = 0,0$  ps.

Uma vez que os sistemas orgânicos são desordenados, os portadores de cargas se deslocam através de saltos entre os diferentes sítios, fenômeno conhecido na literatura como *hopping*. A taxa de *hopping* (ou **taxa de transferência de cargas**) entre dois sítios adjacentes depende da distância  $R_{inter}$  entre eles [107,108] e pode ser obtida, dentro da teoria semi-clássica de Marcus/Hush [109,110], através de

$$\kappa_h = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{t_h^2}{\sqrt{4\pi\lambda_h k_B T}} e^{(-\lambda_h/(4k_B T))} \quad (4.3)$$

onde,  $\hbar \equiv h/(2\pi)$  é a constante reduzida de Planck. O termo  $\lambda_h$  é a energia de reorganização intramolecular, dada por

$$\lambda_h = \lambda_1 + \lambda_2 = (E_0^+ - E_+^+) + (E_+^0 - E_0^0), \quad (4.4)$$

onde, os valores  $E_{\text{geometria}}^{\text{energia}}$  são as energias da molécula neutra (ou carregada) calculadas na geometria molecular neutra (ou carregada). Por exemplo, após a otimização da molécula neutra, a utilizamos para calcular a energia (*single point*) da molécula carregada positivamente, ou seja, a energia do cátion ( $E_0^+$ ) e a energia da molécula neutra ( $E_0^0$ ). Então, realizamos outra otimização de geometria da molécula carregada (cátion) para obter a energia do cátion ( $E_+^+$ ) e a energia da molécula neutra ( $E_+^0$ ), ambos na mesma geometria. A Figura 4.7 apresenta o esquema para auxiliar na compreensão deste cálculo. Portanto, a energia de reorganização é obtida das superfícies de energia potencial dos estados moleculares envolvidos no processo de transferência de buracos [111] e reflete numa resposta da estrutura ao receber/doar um buraco.

A distância entre dois sítios também influencia no acoplamento eletrônico entre eles,

---

<sup>2</sup>Do termo em inglês, *hole*.

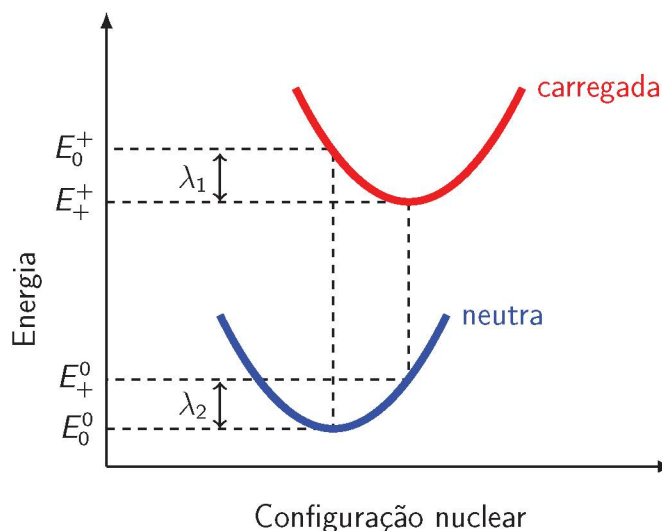


FIGURA 4.7 – Representação esquemática de superfícies de energia potencial das configurações nucleares de uma molécula no estado fundamental (neutro) e carregado positivamente.

ou seja, influencia na **integral de transferência de cargas** intermolecular (variável  $t_h$  da Eq. (4.3)), que tem um decréscimo exponencial com o aumento da distância entre os pares de oligômeros. Portanto, o termo  $t_h(R_{\text{inter}})$  nos diz qual é a magnitude do acoplamento eletrônico do dímero formado por dois oligômeros do polímero e pode ser obtido através da análise dos orbitais moleculares dentro de uma abordagem DFT [112, 113].

A Figura 4.8 (a) apresenta o comportamento da integral de transferência de buracos entre um par de trímeros de PTB7-Th em um caso mais ideal. Primeiramente, eles são posicionados em uma configuração de empacotamento tal que contemple as interações entre orbitais do tipo  $\pi$  (*face-on*) e otimizados de forma rígida através de uma abordagem DFT/ $\omega$ B97XD/6-31G(d,p), Figura 4.8 (b). Então, com o mesmo funcional e conjunto de funções de base, o acoplamento eletrônico foi calculado<sup>3</sup> para três diferentes distâncias intermoleculares. O resultado é representado pelos 3 quadrados pretos no gráfico. Na sequência, realizamos um ajuste de curva com uma função exponencial para obter o comprimento característico de decaimento ( $\alpha$ ), sendo que encontramos  $\alpha = 2,1 \text{ \AA}^{-1}$ . Desta forma, dependendo da distância entre dois oligômeros quaisquer, saberemos qual será a intensidade do acoplamento eletrônico  $t_h(R_{\text{inter}})$  durante o passeio aleatório em Monte Carlo. Como visto na Eq. (4.3), ambos os parâmetros  $\lambda_h$  e  $t_h$  influenciam fortemente no comportamento da taxa de transferência de cargas [116].

Resolver as Eqs. (4.1) e (4.2) não é trivial, pois no nosso modelo computacional não existem elétrons livres (ou buracos) se movendo no material. Precisamos adicioná-los e realizar

<sup>3</sup>Para este caso, de transferência de buracos, trata-se do acoplamento entre os orbitais *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO), obtidos no método de fragmentação de orbitais [114] utilizando o software AOMix [115].



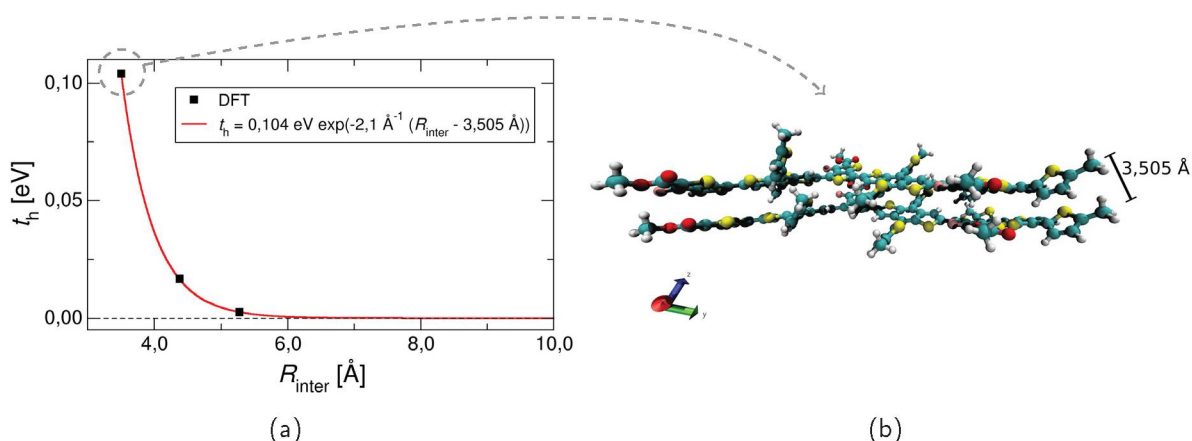


FIGURA 4.8 – (a) Comportamento da integral de transferência de buracos para algumas distâncias calculadas através de DFT/ $\omega$ B97XD/6-31G(d,p) (quadrados) e o ajuste de curva exponencial (linha vermelha),  $\exp(-\alpha R_{inter})$ , utilizando o valor de energia inicial do primeiro ponto, na distância 3,505 Å. (b) Configuração instantânea do dímero na primeira distância medida.

alguma dinâmica para verificar suas trajetórias e, por isso, recorreremos ao método de dinâmica estocástica, o método de Monte Carlo (MC).

#### 4.4.1 Calculando as distâncias $R_{inter}$ entre os sítios localizados nos polímeros

Um passo fundamental para calcularmos a mobilidade é a determinação das distâncias entre os sítios da rede de simulação. Para tanto, separamos os centros de massa (CM) de algumas partes do PTB7-Th empregando uma rotina em Fortran 90. A escolha dos 2 CMs foi baseada na presença do orbitais HOMO (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*), que são responsáveis pela transferência de buracos (veja a Figura 4.9). Na sequência, empregando outra rotina, calculamos as distâncias entre todos os CMs de diferentes oligômeros. Como trata-se de 12 meros, cada oligômero tem 24 CMs. Entre dois oligômeros teremos, então, 276 distâncias calculadas, considerando as diferentes combinações em pares e sem repetição. Dentre estas informações são armazenadas apenas a menor distância entre estes dois oligômeros para o futuro cálculo de percolação das cargas. O mesmo procedimento é feito para todas as combinações de oligômeros, resultando em 4950 distâncias mínimas e as coordenadas espaciais dos respectivos sítios situados nos polímeros.

O método que estamos implementando no momento tem algumas limitações devido ao fato de medirmos somente as distâncias entre os sítios. Por exemplo, a consideração da interação entre centros de massa de grupos funcionais pode estar subestimando os resultados, uma vez que podem existir orbitais moleculares mais próximos do que os próprios CMs envolvidos. Também não estão sendo consideradas as orientações dos orbitais dos grupos envolvidos em tais interações. De fato, o evento de *hopping* só deveria acontecer para os casos em que

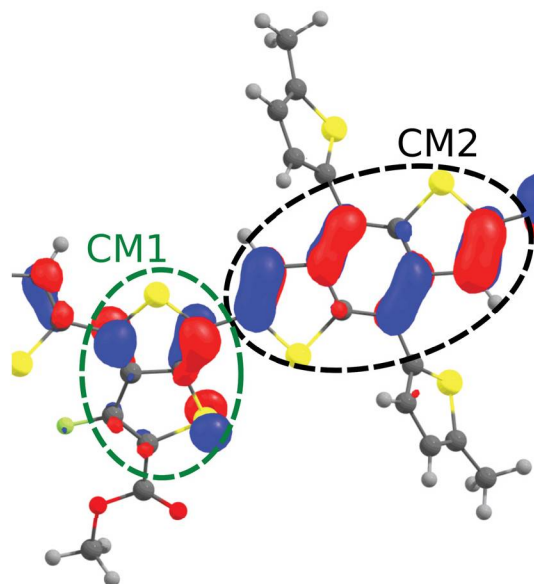


FIGURA 4.9 – Representação dos centros de massa ao longo da cadeia principal do polímero PTB7-Th baseada na localização dos orbitais HOMO. Os orbitais foram obtidos através de DFT/M06/6-31G(d,p) com boa concordância com os trabalhos de L. Benatto e colaboradores [113,117]. Visando uma maior eficiência dos cálculos, cada cadeia carbônica ligada ao tiofeno lateral foi substituída por um metil.

um anel, por exemplo, estivesse face-a-face com outro anel, favorecendo a interação dos seus orbitais  $\pi$ . As diferentes torções ao longo de uma mesma cadeia polimérica ou seu enovelamento podem induzir o *hopping* intramolecular e, neste modelo, não consideramos quaisquer tráfegos ao longo de uma mesma cadeia. Por ora, consideramos que este modelo simplista ainda é capaz de captar qualitativamente as propriedades de mobilidade da camada ativa.

#### 4.4.2 Procedimento de cálculo da mobilidade elétrica

Para um melhor entendimento, iremos fazer uma breve descrição do modelo empregado para a determinação da mobilidade no método de MC. Esse modelo foi implementado na linguagem de programação Fortran 90. Em geral, trata-se do movimento Browniano de passeio aleatório [106,118]. Primeiramente, consideramos implicitamente que uma carga está em determinado sítio (oligômero) inicial, na posição  $R(0)$ . Então, a carga poderá ser transferida deste sítio, ou irá “saltar”, para outra cadeia adjacente  $i$  com uma dada probabilidade

$$P_i = \frac{\kappa_i}{\sum_j \kappa_j}, \quad (4.5)$$

que estará associada à distância  $R_{\text{inter}}$  entre os dois pontos em questão. Note que a probabilidade de ocorrer o salto está relacionada com a distância através da taxa de transferência dada pela Eq. (4.3); quanto maior a distância, menor a probabilidade e consequentemente, maior o

tempo para que o evento ocorra, tendo em vista que o tempo é dado por

$$t = \frac{1}{\kappa_h} . \quad (4.6)$$

O somatório no denominador da equação (4.5) para probabilidade é aplicado sobre todos os primeiros  $n$  vizinhos próximos do ponto em que se encontra a “carga”. Tomamos um número aleatório  $\tilde{n}$  retirado de uma distribuição uniforme para decidir para qual dos primeiros vizinhos a “carga” tentará saltar. Então, realizamos um teste de probabilidade, comparando um outro número aleatório com o valor de  $P_i$ , para testar se, de fato, o salto acontece. Se o número aleatório satisfizer a probabilidade para àquele caminho, ou seja, se  $\tilde{n} \leq P_i$ , a “carga” é transferida para o oligômero vizinho. Caso contrário, outra tentativa deverá ser realizada, que envolve a escolha aleatória do vizinho-alvo.

Ao saltar para um novo sítio, armazenamos o quadrado da distância viajada entre este ponto e o sítio inicial  $R(0)$ . O tempo de transferência devido à esta distância é somado com os outros tempos de saltos realizados com sucesso neste mesmo trajeto. Tal trajeto estará completo quando  $N_{\text{saltos}}$  saltos forem realizados. Repetimos esse processo uma quantidade igual a  $N_{\text{repetições}}$  para, então, calcularmos as médias dessas trajetórias. Desta forma, obtemos o seguinte deslocamento quadrático médio (MSD)

$$\langle [R(t) - R(0)]^2 \rangle \rightarrow \frac{1}{N_{\text{repetições}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{repetições}}} \left\{ \sum_{i=1}^{N_{\text{saltos}}} [R_i(t) - R_j(0)]^2 \right\}_j , \quad (4.7)$$

e com isso, temos uma curva do tipo

$$\langle [R(t) - R(0)]^2 \rangle \propto t . \quad (4.8)$$

Segundo a Eq. (4.2), para tempos longos, o coeficiente angular desta curva nos fornece o coeficiente de difusão  $6 \cdot D_h$  e, conseqüentemente, uma estimativa da mobilidade de buracos por meio da Eq. (4.1).

## 4.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Apresentaremos nesta seção, a evolução temporal das energias e das morfologias resultantes da simulação de evaporação de solvente, bem como a análise da mobilidade de portadores de carga nas estruturas resultantes.

#### 4.5.1 Energias durante a evaporação dos solventes

Uma diferença significativa de energia total entre ambos os sistemas S1 e S2, foi observada nos momentos finais de simulação. Como os resultados obtidos estão relacionados a *ensembles* isotérmicos, ou seja, procura-se, através dos termostatos (ver Seção 2.4), manter a temperatura do sistema constante em todo o andamento da simulação, da lei da equipartição de energia, a energia cinética média (por partícula) tende a ser similar em ambos os sistemas. Assim, não há diferença significativa nesta energia. Por isso, deduzimos, em uma primeira análise, que a diferença de energia observada deve-se a variação da energia potencial.

Para descobrir a origem da diferença na energia, partiremos do geral para o específico. Sabemos que a energia potencial decorre das interações ligadas e não-ligadas, como mostra a Figura 4.10 (a) e as Eqs. (2.2)-(2.4). Em todos os gráficos envolvendo qualquer tipo de energia nesta segunda etapa da tese procuramos representar a diferença de energia entre os dois sistemas, ou seja, energia (S1) - energia (S2), pelas curvas azuis. Das interações não-ligadas, não há uma diferença tão significativa no final da DM, uma vez que as morfologias finais também não devem ser tão diferentes. Durante os primeiros momentos da DM, quando ainda existe muito solvente no sistema, a energia total exibe um comportamento contrastante por conta dos diferentes solventes e suas diferentes interações com o soluto. Por outro lado, comparando as energias das interações ligadas, vemos que elas tendem a divergir ainda nos primeiros nanossegundos de DM, indicando que, para um dos dois sistemas, esta energia

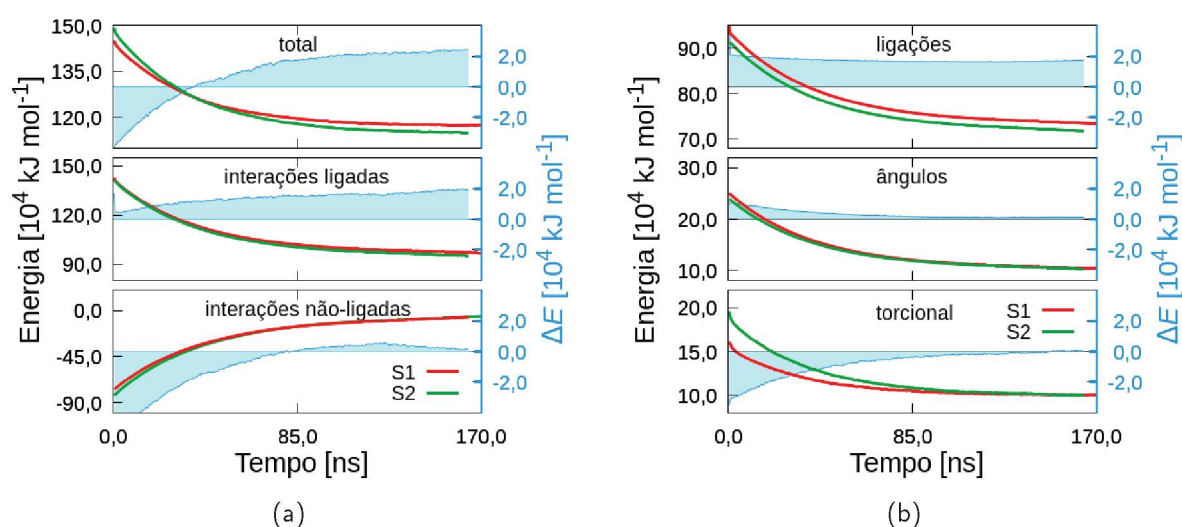


FIGURA 4.10 – Evolução temporal de algumas energias durante o processo de evaporação simulada de solvente para ambos os sistemas. (a) Energia total (acima), energias potenciais totais provenientes das interações ligadas (meio) e das interações não-ligadas (abaixo). (b) Energias potenciais separadas provenientes somente das interações ligadas. As curvas azuis representam a diferença de energia entre os dois sistemas, ou seja,  $\Delta E = E(S1) - E(S2)$ , e sua escala está relacionada com o eixo da direita.



TABELA 4.2 – Energias médias em  $\text{kJ mol}^{-1}$  calculadas nos últimos 0,5 ns de DM, onde  $N$  é a quantidade de átomos total dos oligômeros de PTB7-Th. Em negrito está destacado a maior das contribuições para energia total.

Energias $E/N$	S1	S2	$\Delta E$
total	16,321839	15,981322	0,340517
ligações	10,572270	10,341523	<b>0,230747</b>
ângulos	1,489367	1,480891	0,008476
ângulos diédricos próprios	1,448563	1,437931	0,010632
ângulos diédricos impróprios	0,462773	0,459095	0,003678
LJ	-0,605402	-0,701940	0,096538
Coulomb	-0,851063	-0,851968	0,000905

está aumentando. Próximo da metade do tempo de simulação, as cadeias poliméricas já se encontram mais próximas do que inicialmente, o que certamente é o responsável pelo curioso efeito nas energias.

Dentro das interações ligadas temos as contribuições elásticas: ligações covalentes e ângulos; e torção ao longo da cadeia principal, descritos classicamente pela Eq. (2.3), e cujo resultados estão apresentados na Figura 4.10 (b). Nota-se que, no fim das simulações, as energias provindas de oscilações harmônicas presentes nas ligações covalentes contribuem em maior parte (com aproximadamente 67,7%) da diferença de energia total. De um ponto de vista quantitativo, a Tabela 4.2 apresenta o resultados destas energias e suas diferenças (exceto para a energia cinética) nos momentos finais de DM, correspondendo aos dados apresentados nas Figuras 4.10.

Agora que sabemos que as ligações covalentes são os responsáveis pela diferença de energia, tentaremos verificar quais são as interações que estão contribuindo mais para essa diferença. Então, decidimos analisar as ligações que envolvem os átomos que têm o maior número de graus de liberdade para uma possível variação da parametrização que impomos inicialmente. Nosso intuito é verificar se a diferença de energia está associada a uma variação da parametrização inicial. Observamos, então, as ligações presentes ao longo da cadeia principal do PTB7-Th e as que conectam os tiofenos laterais à cadeia principal.

Para calcular os comprimentos das ligações, realizamos o seguinte procedimento. Isolamos todas as identificações, ou *index*, de cada par de partículas envolvidas nas ligações e medimos os comprimentos durante a DM empregando rotinas na linguagem de programação *bash shell* [119]. Como visto na Figura 4.11, o comportamento da maioria das ligações é condizente com o que foi imposto inicialmente (linhas tracejadas), com exceção de alguns pontos. Estes pontos, fora do padrão, indicam que estas ligações químicas estão mais esticadas do que deveriam, e de fato, expressam um comportamento não natural. A compreensão deste

efeito está ligada ao modelo teórico utilizado, uma vez que acabamos por definir um sistema não-reativo. Isto quer dizer que as ligações químicas são representadas por um potencial harmônico quadrático (primeiro termo da Eq. (2.3)) que não permite que grandes distâncias sejam alcançadas entre o par partículas, a menos que grandes energias sejam empregadas. Para se guiar quanto aos pares considerados nos gráficos da Figura 4.11, utilize a Figura 4.12 (a).

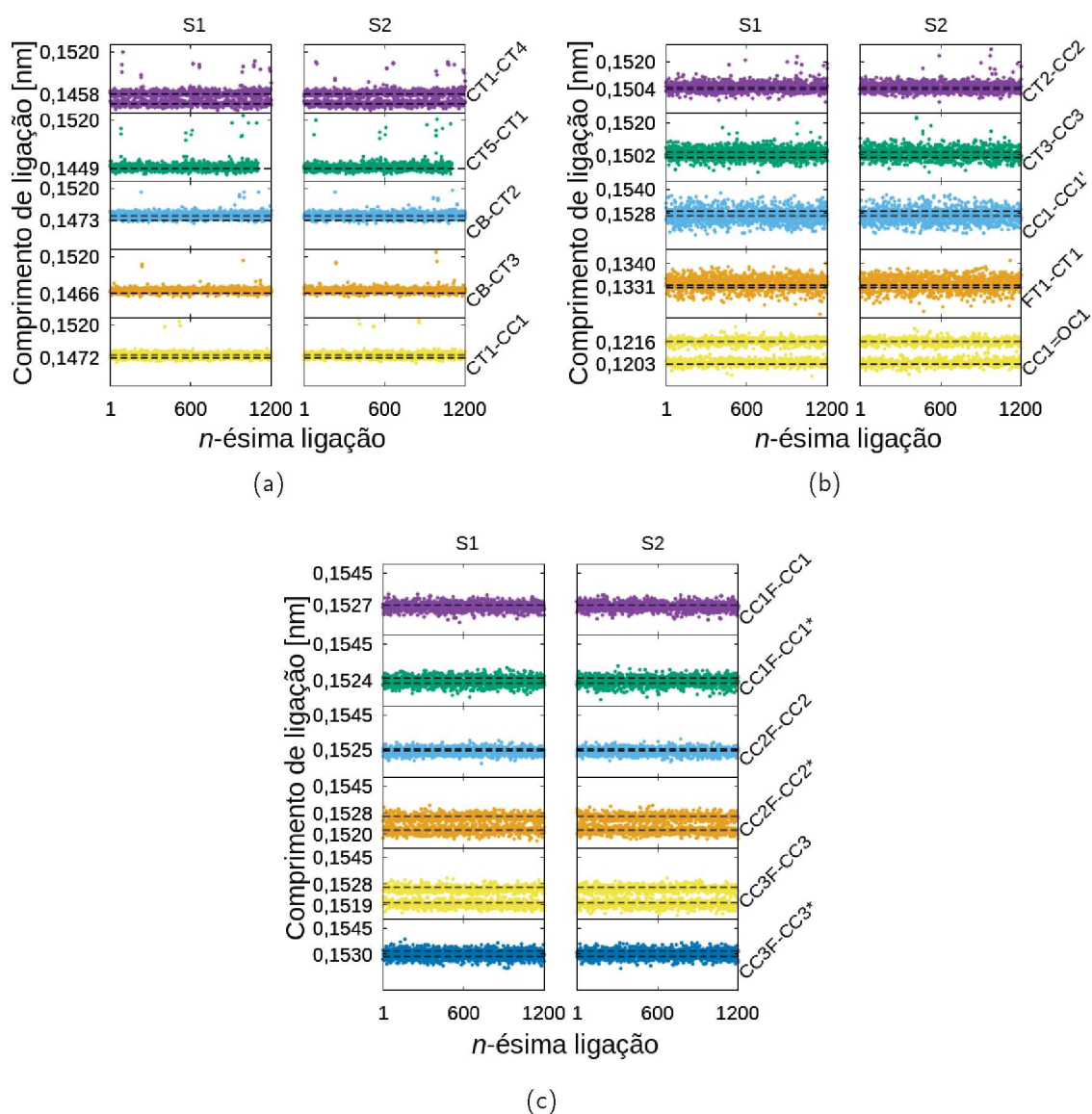


FIGURA 4.11 – Comprimento de ligações químicas para determinados pares de partículas do PTB7-Th, onde (a) estão apresentadas as ligações ao longo da cadeia principal, as ligações que ligam os tiofenos laterais à cadeia principal, (b) e (c) as ligações relacionadas às cadeias carbônicas laterais. Cada ponto representa a média temporal dos últimos 0,5 ns de DM, de cada ligação covalente presente nos 100 oligômeros. As curvas pretas indicam os valores definidos na parametrização inicial.





e LUMO (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e a diferença entre estas duas energias, ou seja, o gap de energia ( $E_{\text{gap}} = |E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}|$ ). Dos resultados para um oligômero com e sem uma das cadeias laterais, verificou-se um aumento do gap de energia de  $E_{\text{gap}} = 2,29$  eV para  $E_{\text{gap}} = 2,32$  eV, respectivamente. Portanto, podemos deduzir que os defeitos emergentes com a utilização do solvente halogenado podem produzir armadilhas que diminuem a mobilidade de portadores de carga da camada ativa.

#### 4.5.2 Morfologias após a evaporação de solvente

##### Espessura dos filmes finos

Uma das propriedades dos filmes finos comumente medida em laboratório é a espessura. Em nosso modelo a medida desta propriedade é trivial de ser realizada, inclusive a diferença qualitativa de espessura entre os dois filmes pode ser constatada em diferentes formas, como veremos a seguir.

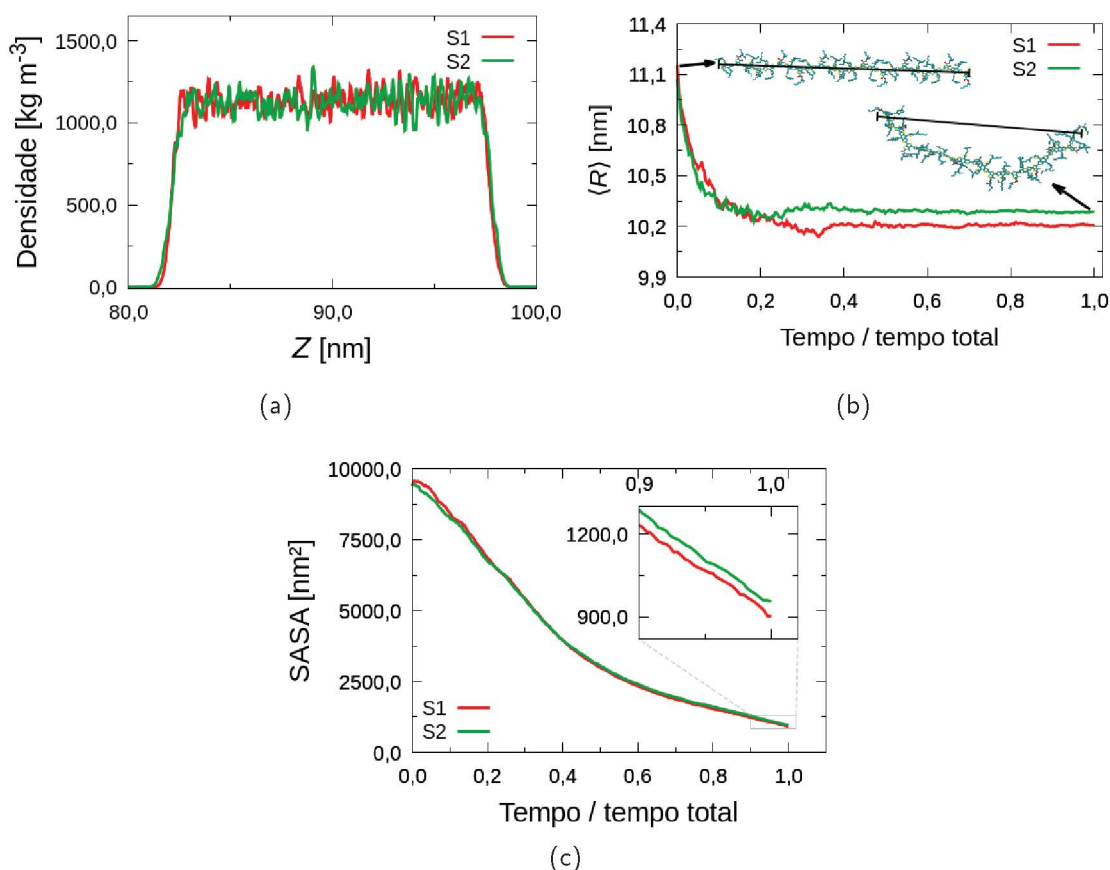


FIGURA 4.13 – Resultados para verificação da espessura dos filmes finos através da (a) densidade de massa ao longo do eixo Z, (b) média da distância fim-a-fim entre as pontas dos oligômeros e (c) a área de superfície acessível ao solvente (SASA) em função do tempo normalizado de evaporação de solvente.



Durante a DM, a locomoção dos oligômeros se deu principalmente ao longo do eixo Z da caixa de simulação, isto é, para cima e para baixo, se concentrando no centro da caixa. Dividimos o volume ocupado pelos oligômeros em faixas horizontais e contabilizamos as massas das partículas dentro destas faixas. Então, temos a densidade de massa ao longo do eixo Z, apresentada na Figura 4.13 (a). As faixas de 0,0 à 80,0 nm e 100,0 à 180,0 nm foram omitidas pois correspondem a espaços vazios. Deste resultado, verificamos que o sistema S2 é 0,482 nm mais largo que o S1.

O fato do filme S2 ser mais largo, apesar da variação pouco significativa, implica que as cadeias principais dos oligômeros estão, em média, mais esticadas, assim como foi observado na Figura 4.13 (b). O resultado apresentado neste gráfico foi obtido da média de 100 configurações (100 oligômeros) da distância entre as pontas de um mesmo polímero, ou seja, da distância fim-a-fim das cadeias principais. Sendo assim, cadeias mais esticadas tendem a ocupar mais espaço, por conta do volume de exclusão dos seus radicais, e produzir filmes mais largos (menos densos).

Analisando o volume livre entre os polímeros, também conhecido como área de superfície acessível ao solvente (SASA<sup>5</sup>), verificamos mais uma vez que o S2 é menos denso, pois possui o maior valor para a SASA (ver a Figura 4.13 (c)).

Estas três propriedades mostram que o S1 é um pouco mais denso que o S2 e o GROMACS possui as rotinas para calcular estas três propriedades. Experimentalmente, colaboradores do laboratório DiNE obtiveram resultados similares através da medida com o perfilômetro Dektak 3, onde o filme fino tratado com o solvente halogenado mostrou-se mais denso. Especificamente, os valores experimentais obtidos para as espessuras dos filmes foram 96,0 nm para o S1 e 102,0 nm para o S2 com a mesma quantidade de soluto. Sendo assim, nossos resultados teóricos mostraram-se condizentes.

### Rugosidade dos filmes

Outra importante medida realizada em laboratório para materiais empregados em heterojunção do tipo bicamada é a rugosidade da superfície, pois a camada ativa do OPV será composta por, no mínimo, dois materiais; um aceitador e um doador de elétrons. A rugosidade vai determinar a área de contato entre os dois materiais, sendo que a lógica é bem simples: quanto maior a área de contato entre os materiais, maior será a frequência e eficiência de dissociação de éxcitons<sup>6</sup>. A fim de compararmos com os nossos resultados teóricos,

<sup>5</sup>Acrônimo do termo em inglês, *Solvent-Accessible Surface Area*.

<sup>6</sup>O éxciton é formado por um elétron e um "buraco" deixado por ele ao ser excitado por um fóton. O par elétron-buraco interage via potencial de Coulomb e tendem a se atrair de volta, ou seja, tendem a se recombinar, fazendo com que o elétron seja desexcitado da banda de condução para a banda de valência, a menos que outro material (aceitador de elétrons) absorva o elétron, dissociando o éxciton.

colaboradores do grupo de pesquisa DiNE nos disponibilizaram medidas de microscopia de força atômica (AFM<sup>7</sup>) de filmes de PTB7-Th preparadas pelos dois tipos de solventes. Então, obtivemos imagens semelhantes de contraste de altura das superfícies (parte de cima no eixo *Z*) dos sistemas S1 e S2 resultantes da DM. Para isto, isolamos, através de uma rotina em Fortran, as coordenadas espaciais das partículas com maior valor no eixo *Z*, para criar os gráficos bi e tridimensionais no programa Gnuplot [122]. A Figura 4.14 apresenta tais resultados, tanto da DM, quanto de dados experimentais.

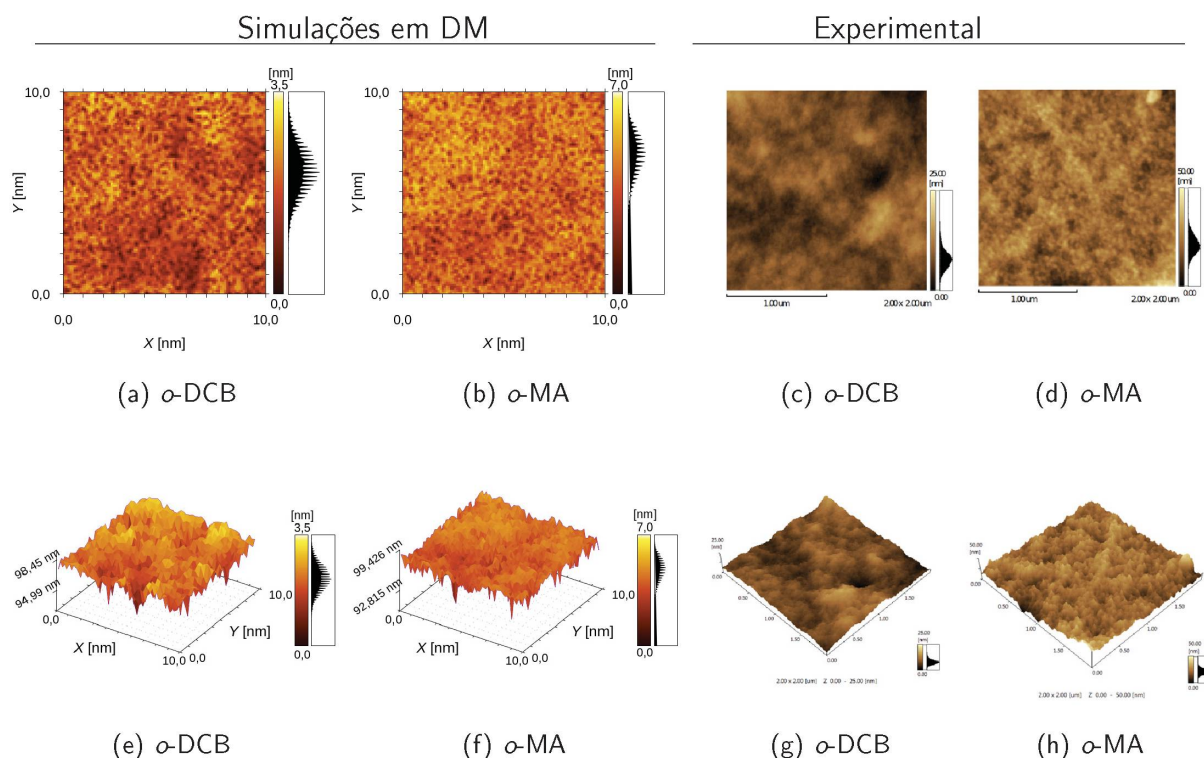


FIGURA 4.14 – Resultados de microscopia de força atômica (AFM) da superfície dos filmes finos tratados com o solvente halogenado *o*-DCB e com o solvente verde *o*-MA. Estas análises são provenientes das simulações em DM desta tese ((a), (b), (e) e (f)) e experimentais ((c), (d), (g) e (h)).

FONTE: Os resultados experimentais foram cedidos pelo grupo de pesquisa DiNE.

Apesar da diferença de escala entre as duas imagens, nota-se uma semelhança visual entre elas. Por exemplo, se comparamos os sistemas S1 e S2 apenas da DM (Figuras 4.14 (a) e (b)), vemos que o gráfico bidimensional apresenta áreas mais escuras para o sistema S1, o que corresponde a regiões de vales na superfície do filme. Nesses pontos o filme é mais fino. A maior densidade de vales é observada de fato na imagem de AFM para o filme tratado com

<sup>7</sup>Acrônimo derivado do termo em inglês, *Atomic Force Microscopy*.

o solvente *o*-DCB, ou seja, o mesmo padrão qualitativo é verificado nos gráficos de resultados experimentais, Figuras 4.14 (c) e (d). O resultados experimentais de AFM foram obtidos com o equipamento Shimadzu SPM 9500J3 operando em modo dinâmico.

Assim como experimentalmente, procuramos obter os resultados quantitativos e, para isto, empregamos o *software* livre Gwyddion<sup>8</sup> para obter algumas propriedades diretamente das imagens bidimensionais da DM. Analisamos então, a rugosidade relativa ( $R_z$ ), a rugosidade média ( $R_a$ ) e a raiz do valor quadrático médio da rugosidade (RMS ou  $R_q$ ), dados por

$$R_z = R_p + R_v, \quad (4.9a)$$

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |z_i|, \quad (4.9b)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i^2}, \quad (4.9c)$$

onde  $z_i$  são as alturas e profundidades calculadas.  $R_p$  é a altura máxima entre os picos e  $R_v$  é a maior profundidade dos vales, ambos referentes à media  $R_a$ . Os valores obtidos destes cálculos, juntamente com os medidos experimentalmente, estão apresentados na Tabela 4.3.

TABELA 4.3 – Medidas de AFM na superfície do filme fino de PTB7-Th de origem teórico-computacional (DM) e experimental (exp.) tratados com os solventes *o*-DCB (S1) e *o*-MA (S2).

Parâmetros	DM		exp.	
	S1	S2	S1	S2
$R_z$ [nm]	3,50	7,00	17,37	48,91
$R_a$ [nm]	0,34	0,61	1,83	3,91
$R_q$ [nm]	0,44	0,83	2,35	5,00
Área da superfície [nm <sup>2</sup> ]	558,37	1046,33	-	-

Dos resultados de laboratório, observamos que o filme S2 possui mais do que o dobro em qualquer propriedade da rugosidade quando comparado ao filme S1. Das simulações, o resultados mostraram um comportamento parecido, sendo que a rugosidade do S2 chegou a quase o dobro do S1, como pode ser visto, por exemplo, na área de superfície. Isto implica em uma maior área de contato do nosso material doador de elétrons, o PTB7-Th, com um futuro material aceitador de elétrons, o que aumentaria a geração de fotocorrente em dispositivos fotovoltaicos em bicamada [123]. Ressaltamos que estamos estudando aqui a morfologia do filme apenas com o material doador.

<sup>8</sup>Disponível em <http://gwyddion.net/>.



Apesar do sistema S2 ter demonstrado uma densidade menor, o que foi mostrado tanto teoricamente quanto experimentalmente, a sua área de superfície foi bem maior que a do S1. Este dado é um ponto positivo para o filme produzido por um solvente não-halogenado. Contudo, um fator determinante é a análise das propriedades elétricas de ambos os filmes produzidos.

#### 4.5.3 Mobilidade elétrica nos filmes finos resultantes

Em resumo, a mobilidade de buracos foi obtida na seguinte forma para cada sistema:

- i) Calculamos as distâncias  $R_{\text{inter}}$  entre os CMs de diferentes polímeros e selecionamos a menor distância entre dois polímeros;
- ii) Calculamos o perfil de acoplamento eletrônico  $t_h$  (Figura 4.8 (a)) entre um par de polímeros com 3 meros cada um (caso mais ideal) e a energia de reorganização  $\lambda_h = 0,34$  eV para serem usados na taxa de transferência  $k_h$ ;
- iii) Calculamos o deslocamento quadrático médio (MSD) de cargas implícitas através de simulações em MC considerando os valores de  $R_{\text{inter}}$  e suas respectivas probabilidades de ocorrência  $P_i$ , com parâmetros  $N_{\text{saltos}} = 1 \times 10^5$ ,  $N_{\text{repetições}} = 1 \times 10^4$  e considerando apenas os 20 primeiros vizinhos (mais próximos) ao redor de cada oligômero.

Desta forma, obtemos os resultados apresentados na Figura 4.15 (a), onde realizamos um ajuste linear sobre os pontos para encontrar o coeficiente angular ( $6 \cdot D_h$ ) nas faixas de 5,0 ns à 10,0 ns. Aplicando o coeficiente de difusão à Eq. (4.1), obtemos as seguintes mobilidades de portadores de buracos:

$$\mu_h(\text{S1}) = 1,904 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}, \quad (4.10a)$$

$$\mu_h(\text{S2}) = 5,017 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}. \quad (4.10b)$$

O resultado experimental foi obtido através da medida de corrente em função da tensão (Figura 4.15 (b)). A mobilidade foi calculada através de um ajuste linear na curva dentro da região em que  $J \propto (V - V_{bi})^2$  (Lei de Mott-Gurney [124]). Deste modo, foram obtidos os seguintes resultados:

$$\mu_h(\text{S1}) = 1,1 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}, \quad (4.11a)$$

$$\mu_h(\text{S2}) = 2,0 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}. \quad (4.11b)$$



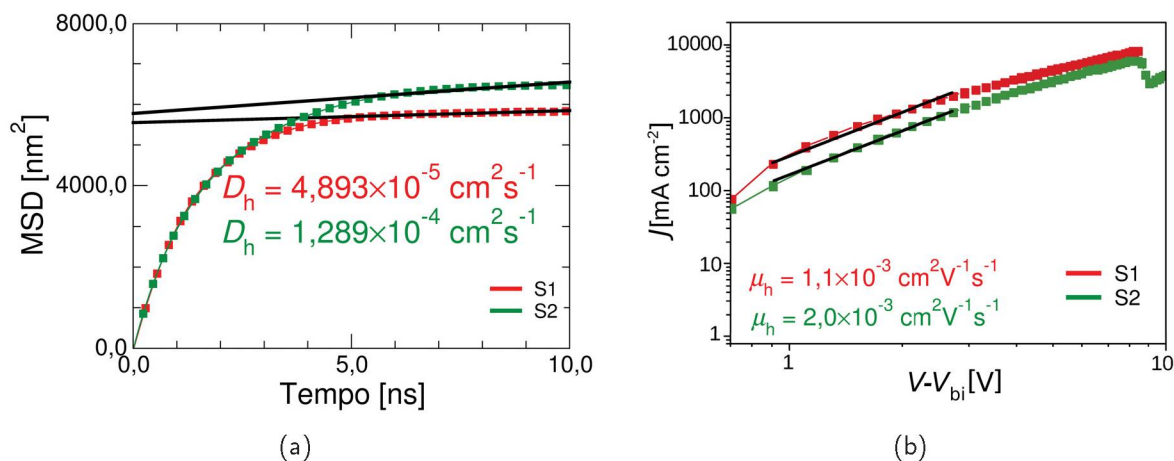


FIGURA 4.15 – (a) Coeficientes de difusão obtidos da média dos quadrados dos deslocamentos (MSD) medidos através de simulações em MC e (b) medida experimental da mobilidade de buracos, obtida da corrente em função da tensão, para os filmes finos tratado com  $\alpha$ -DCB (S1) e  $\alpha$ -MA (S2).

FONTE: Os resultados experimentais foram concedidos pelo grupo de pesquisa DiNE.

Apesar dos resultados computacionais/experimentais estarem condizentes em ordem de grandeza, como já foi comentado antes, nossa abordagem em MC é muito simplista e muitas implementações ainda são necessárias. Vale relembrar que desprezamos muitos efeitos e a mobilidade teórica deve estar sub ou superestimada. Por exemplo, o salto da carga ocorre não importa como os dois polímeros envolvidos estejam empacotados, pois o evento de *hopping* deveria ocorrer somente se eles estivessem na conformação *face-on* (interação  $\pi - \pi$ ). Também não estamos considerando o tráfego das cargas ao longo da mesma cadeia polimérica (transferência intramolecular), pois o que importa são as transferências intermoleculares, e nem a aplicação de campo elétrico. Por outro lado, a diferença entre os valores de mobilidade de buracos dos dois sistemas, tanto teoricamente, quanto experimentalmente, mostrou-se não ser tão significativa. Por isso, reforçamos a ideia de que o solvente não-halogenado também proporcionou a construção de um filme com propriedades optoeletrônicas similares ao do solvente halogenado.

Quanto à diferença na mobilidade, foi observado experimentalmente uma diferença maior apenas quando se trata da blenda (material doador + material aceitador), como visto na referência [29]. Aqui foi mostrado que apenas para o material doador de elétrons, a diferença na mobilidade elétrica dos buracos é pequena. É necessário, então, a simulação dessas heterojunções para medir uma eficiência de mobilidade mais efetiva no dispositivo fotovoltaico. A simulação da blenda polímero + aceitador seria uma sugestão de trabalho futuro.

#### 4.6 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS

Neste capítulo simulamos os sistemas PTB7-Th/(*o*-DCB ou *o*-MA) e obtivemos algumas propriedades durante a evolução temporal das simulações de evaporação de solvente que seriam dificilmente extraídas em laboratório, tais como energias locais, comprimentos isolados do soluto e volume livre dentro do filme fino.

A energia interna total do material apresentou valores diferentes para os dois sistemas e mostramos que esta energia estava armazenada nas ligações covalentes, ou seja, o solvente influenciou diretamente na organização do soluto, resultando em variações morfológicas importantes do filme. Estas ligações com comprimentos além do normal deveriam ter sido rompidas, produzindo defeitos no filme. O filme tratado com o solvente halogenado apresentou mais ligações anormais, portanto, deveria conter mais defeitos no caso de uma simulação no modelo reativo, onde as ligações covalentes podem ser desfeitas (não é o caso do modelo apresentado nesta tese). Assim como mostrado por experimentalistas, o solvente halogenado proporcionou uma densidade ligeiramente maior no material. Por outro lado, o solvente verde orto-metilanisol propiciou uma rugosidade em média duas vezes maior. Esta alta rugosidade aumenta a área de contato com outro material aceitador de cargas, o que *a priori* poderia aumentar a fotocorrente de dispositivos fotovoltaicos do tipo bicamada.

Portanto, o solvente não-halogenado mostrou-se mais efetivo em algumas propriedades de interesse para aplicação em OPVs, tais como a mobilidade de buracos, evidenciando a potencial inclusão desse tipo de solvente na produção em escala industrial dos dispositivos fotovoltaicos.

## CAPÍTULO 5 - SIMULAÇÃO DE TRATAMENTO TÉRMICO: APLICAÇÃO AO SISTEMA DRCN5T:C<sub>60</sub>/CHCl<sub>3</sub>

De um modo geral, realizar apenas a evaporação de solvente pode ser insuficiente para se obter uma boa morfologia para aplicações em dispositivos fotovoltaicos. Muitas vezes ainda são necessários outros procedimentos para corrigir os defeitos emergentes, retirar impurezas ou mesmo alterar significativamente a conformação molecular, partindo da estrutura obtida na evaporação (*as-cast*). Vimos nos sistemas anteriores que os defeitos ou estruturação morfológica do material podem estar relacionados tanto ao tipo de solvente quanto à taxa de evaporação de solvente. Para estes casos, fomos capazes de simular diferentes solventes e diferentes taxas de evaporação (limitado pelos recursos computacionais). Outra técnica experimental muito conhecida para tratamentos das blendas é o tratamento térmico (TA<sup>1</sup>) que consiste no aquecimento do material até determinadas temperaturas por alguns minutos e, na sequência, o resfriamento do mesmo até a temperatura ambiente. Com o aumento da temperatura as moléculas ficam mais agitadas e conseguem se reorganizar de forma mais intensa.

Neste capítulo apresentaremos a produção do filme fino constituído por uma pequena molécula conjugada. É dita pequena molécula porque é uma alternativa aos filmes de polímeros conjugados por possuir massa molecular muito menor que eles. Este tipo de sistema é mais simples de simular e, portanto, não iremos aqui desenvolver um estudo intensivo sobre a aplicação desses tipos de materiais. Nosso intuito é continuar empregando a técnica de evaporação simulada com a novidade de ser aplicada para estudar a morfologia da blenda doador/aceitador. Para isto, aplicaremos mais uma vez o método de evaporação de solvente clorofórmio na criação da blenda contendo ambas as moléculas doadora de elétrons DRCN5T<sup>2</sup> (molécula composta por 2-(1,1-dicyanomethylene)rhodanine e 5 tiofenos) e aceitadora, no caso, o fulereno C<sub>60</sub>. Geralmente nestes sistemas são utilizados moléculas de PC<sub>61</sub>BM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester) ou PC<sub>71</sub>BM, em vez do C<sub>60</sub>, por conta da sua alta solubilidade. Por outro lado, visando a eficiência computacional, e considerando que a molécula DRCN5T possui alquilas que buscam e aproximam os C<sub>60</sub>s, verificamos que nossas simulações ainda podem mimetizar morfologias parecidas com as blendas DRCN5T:PC<sub>61</sub>BM.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Da mesma forma como todos os outros materiais aqui estudados, realizamos otimizações de geometria molecular no estado fundamental de uma molécula de clorofórmio

<sup>1</sup>Derivado do termo em inglês, *Treatment Annealing*. No contexto computacional, o TA é referenciado também como SA, do inglês *Simulated Annealing*.

<sup>2</sup>Na realidade trata-se de uma molécula do tipo A-D-A (aceitadora-doadora-aceitadora), pois possui duas partes aceitadoras nas pontas e maior parte (centro) é doadora.

TABELA 5.1 – Parâmetros de interações de LJ e eletrostáticos adaptados da tabela OPLS. <sup>a</sup>Os valores para o C<sub>60</sub> são adaptados da referência [125].

Material	nome OPLS	identificação	massa [ <i>u</i> ]	$\sigma_{ij}$ [nm]	$\epsilon_{ij}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
CHCl <sub>3</sub>	CCI3_H	HCl	1,008	0,242	0,125
	CCI3_C	CT	12,011	0,380	0,386
	CCI3_Cl	CCI	35,453	0,350	1,256
DRCN5T	opls_569b	H	1,008	0,242	0,125
	opls_633b	S	32,060	0,350	1,046
	opls_567b	C	12,011	0,350	0,293
	opls_236	O	15,999	0,296	0,878
	opls_900	N	14,006	0,330	0,711
C <sub>60</sub>	CFUL <sup>a</sup>	CA	12,011	0,347	0,286

(denominada CHCl<sub>3</sub>) e outra molécula do fulereno C<sub>60</sub> via DFT/ $\omega$ B97XD/6-31G(d,p). A otimização da molécula DRCN5T foi realizada via DFT/B3LYP/6-31G(d,p). Também coletamos os parâmetros das interações de LJ da tabela OPLS (ver a Tabela 5.1). Os parâmetros de equilíbrio ( $l_0$ ,  $\theta_0$  e  $\xi_0$ ) e cargas atômicas parciais foram consideradas dos cálculos de DFT.

O solvente clorofórmio, apresentado na Figura 5.1, foi validado na DM através de duas simulações sequenciais do volume inicial de 343,0 nm<sup>3</sup> contendo 1000 moléculas. A primeira trata-se da minimização de energia potencial pelo método *steepest descent* durante  $1 \times 10^7$  passos de iteração para evitar a sobreposição de partículas. A segunda simulação foi realizada no *ensemble* NPT, com  $T = 298,15$  K e  $P = 1,0$  atm, durante 20,0 ns de DM. Os resultados obtidos dos últimos 18,0 ns desta segunda simulação foram:  $T \simeq 298,9$  K, volume final de

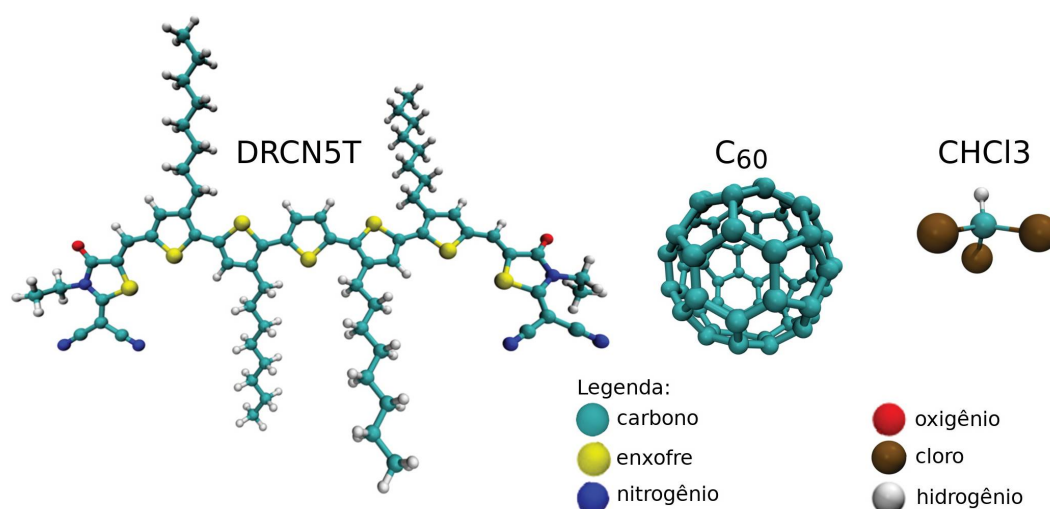


FIGURA 5.1 – Estruturas otimizadas no estado fundamental das moléculas DRCN5T, fulereno (C<sub>60</sub>) e clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>), respectivamente.



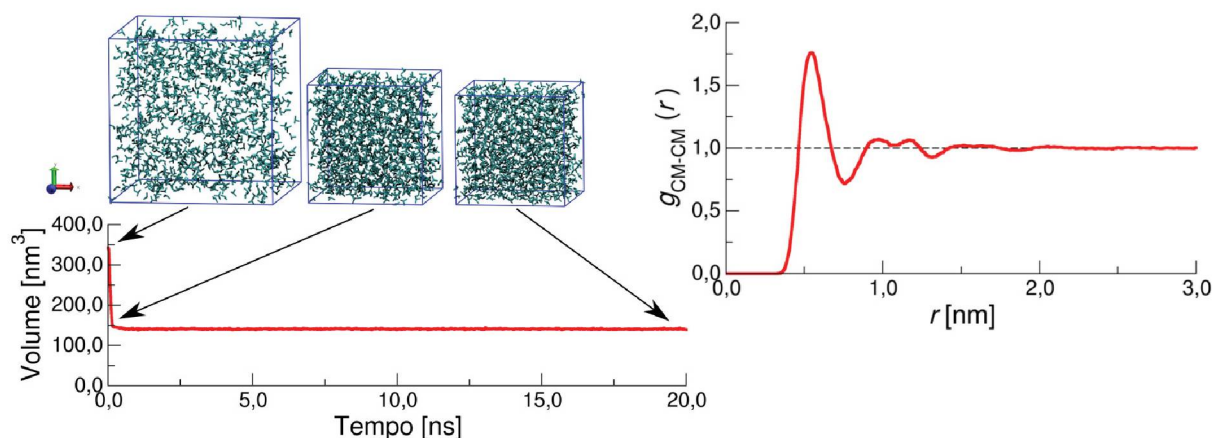


FIGURA 5.2 – Evolução temporal do volume durante a simulação do solvente clorofórmio no *ensemble* NPT e distribuição radial de pares entre os seus centros de massa.

$133,767 \text{ nm}^3$  (ver a Figura 5.2) e  $\rho \simeq 1481,95 \text{ kg m}^{-3}$ . Após realizar uma simulação de uma molécula no vácuo para simular o gás, pudemos obter a variação de entalpia de vaporização,  $\Delta H_{\text{vap}} = 29,94 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Reportados na literatura, temos que, para este solvente, a densidade e variação de entalpia são, respectivamente,  $1500,0 \text{ kg m}^{-3}$  [81] e  $29,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  [81]. Nossos resultados estão satisfatórios com erros de  $-1,2\%$  e  $+2,53\%$  para  $\rho$  e  $\Delta H_{\text{vap}}$ , respectivamente. Então, usaremos este solvente já termalizado para solubilizar as outras moléculas da blenda e realizar a evaporação de solvente na sequência.

O ordenamento da estrutura também está apresentado na Figura 5.2 através da distribuição radial de pares,  $g_{AB}(r)$ , entre os centros de massa (CM) de moléculas  $\text{CHCl}_3$ . Dentro da primeira camada de solvatação, isto é, de  $0,33 \text{ nm}$  à  $0,77 \text{ nm}$  foi constatado a presença de 12 moléculas, assim como em outro estudo teórico [126].

No caso da molécula DRCN5T, há ainda três perfis de energias torcionais a serem estudados. Um envolve a torção no centro da molécula (I). Outro perfil envolve os tiofenos das pontas da cadeia principal (II) e o último perfil separa a cadeia principal dos grupos das pontas (III). A Figura 5.3 (a) apresenta esquematicamente os átomos envolvidos nestes três perfis. Tais potenciais foram estudados via DFT/B3LYP/6-31G(d,p) e as energias resultantes da varredura estão apresentadas na Figura 5.3 (b). Os coeficientes de Ryckaert-Bellemans provindos das curvas da Figura 5.3 (b) são adicionados ao arquivo de topologia específica do material para a eventual utilização na simulação.

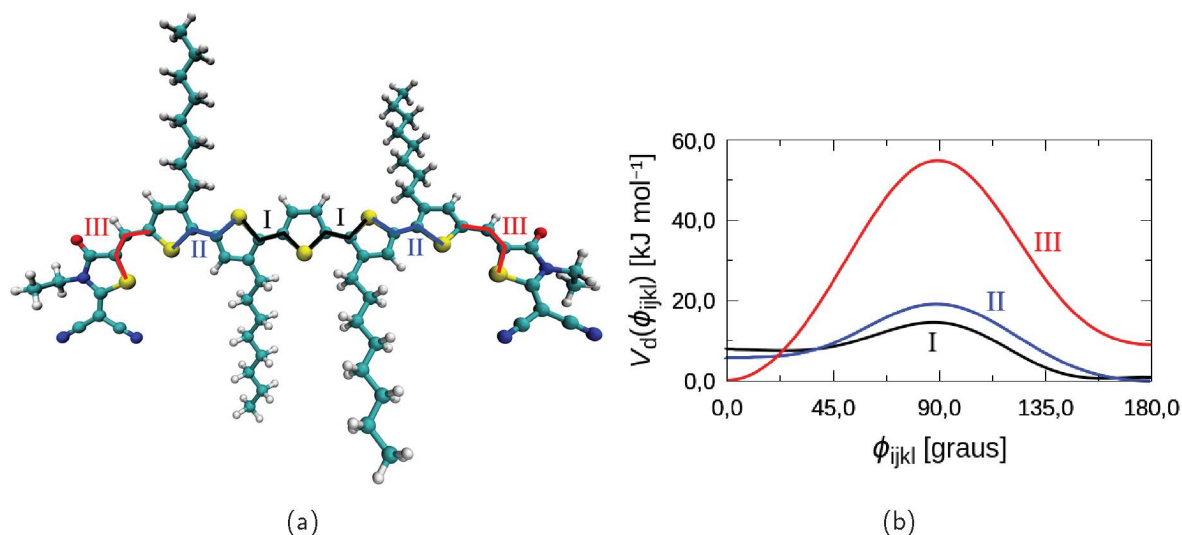


FIGURA 5.3 – Análise das energias torcionais da molécula DRCN5T. (a) Identificações dos 3 diferentes diedros e (b) perfil de energia torcional obtido através de DFT/B3LYP/6-31G(d,p) para cada diedro.

## 5.2 PRODUÇÃO DA BLEND A DRCN5T:C<sub>60</sub>

Para produção do filme fino contendo a heterojunção DRCN5T:C<sub>60</sub>, inserimos estes materiais na caixa de simulação na proporção de massa de 1:0,5 de forma análoga ao primeiro experimento da referência [127], onde estudaram o sistema DRCN5T:PC<sub>71</sub>BM. O sistema é, então, composto por 100 moléculas de DRCN5T e 88 moléculas do fulereno, todas inseridas aleatoriamente no volume de (6,0×6,0×25,0) nm<sup>3</sup> e o preenchemos com o solvente previamente termalizado.

A simulação de evaporação do solvente foi realizada através das seguintes etapas: *i)* Primeiramente, realizamos uma minimização de energia através do método *steepest descent* durante  $1,0 \times 10^7$  iterações ou até que a força máxima entre partículas fosse menor que 10,0 kJ mol<sup>-1</sup> nm<sup>-1</sup>; *ii)* Uma equilibração termodinâmica no *ensemble* NVT durante 1,0 μs de DM com PBC em todas as direções; *iii)* Na sequência, realizamos uma DM durante 20,0 ns, retiramos de forma aleatória 1,25% do solvente e repetimos este processo até que todo solvente tivesse sido retirado. Para isto, foram necessárias 200 etapas, resultando em 5,0 μs de evaporação e uma blend a de  $\simeq 6,99$  nm de espessura. Nestas simulações usamos os termostatos de Berendsen [60] e Nosé-Hoover [66, 67], e os barostatos de Berendsen e MTTK [71, 72]. Tal processo de evaporação pode ser acompanhado na Figura 5.4, que apresenta algumas configurações instantâneas.

A taxa de evaporação que assumimos para esse processo é 22,94 g cm<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>, também considerada ultra rápida [33]. A distribuição final dos fulerenos, isto é, isolados de outros da mesma espécie, não é propício para o transporte de portadores de cargas ou mesmo

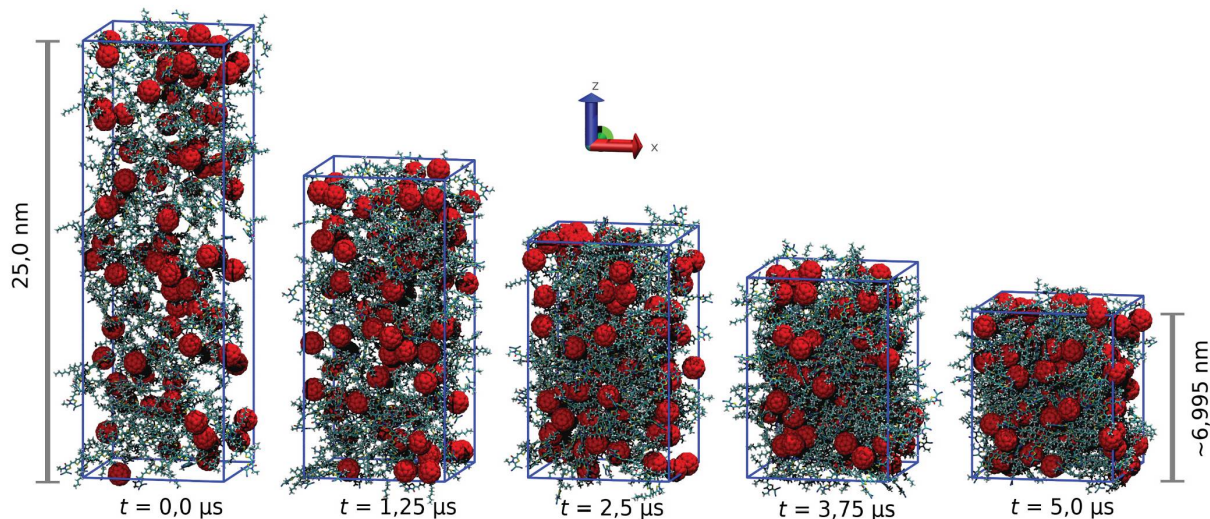


FIGURA 5.4 – Configurações instantâneas do processo de evaporação de solvente para alguns tempos de DM. O solvente está sendo omitido nas primeiras quatro figuras para clareza e na quinta figura já não há mais solvente. A molécula DRCN5T está sendo representada como na Figura 5.1 e os carbonos do  $C_{60}$  estão representados por esferas vermelhas.

a dissociação de éxcitons na superfície D/A [128]. De certa forma, são necessários alguns aglomerados de moléculas de mesma espécie. Por isso, realizamos alguns TAs para verificar se também conseguimos variar a morfologia do filme fino de forma teórico-computacional, como veremos na próxima seção.

Vale ressaltar aqui um curioso efeito observado durante a evaporação simulada de solvente. Apesar da baixa solubilidade do  $C_{60}$  (se comparado com seus derivados, os PCBM's [129, 130]), ele é atraído pela molécula de DRCN5T durante a DM. O que acontece, em um primeiro momento, é a aproximação de uma das cadeias laterais do DRCN5T até o fulereno, fazendo com que os mesmos se aproximem devido as forças de van der Waals. O  $C_{60}$  é então “abraçado” ou “pescado” pelas outras cadeias laterais da molécula de DRCN5T forçando uma interação preferencialmente na conformação *face-on*, ou seja, a interação do fulereno com os tiofenos do centro da molécula doadora, como pode ser visto nas configurações instantâneas da Figura 5.5. Em um estudo realizado em colaboração com L. Benatto, resultados preliminares obtidos através de TD-DFT<sup>3</sup> indicam que estas conformações *face-on* são mais favoráveis a dissociação de éxcitons. Também percebemos em nossas simulações de DM que este efeito de “pescaria” acontece para quase todas as aproximações entre as duas moléculas.

<sup>3</sup>Acrônimo derivado do termo em inglês *Time-Dependent Density Functional Theory*.



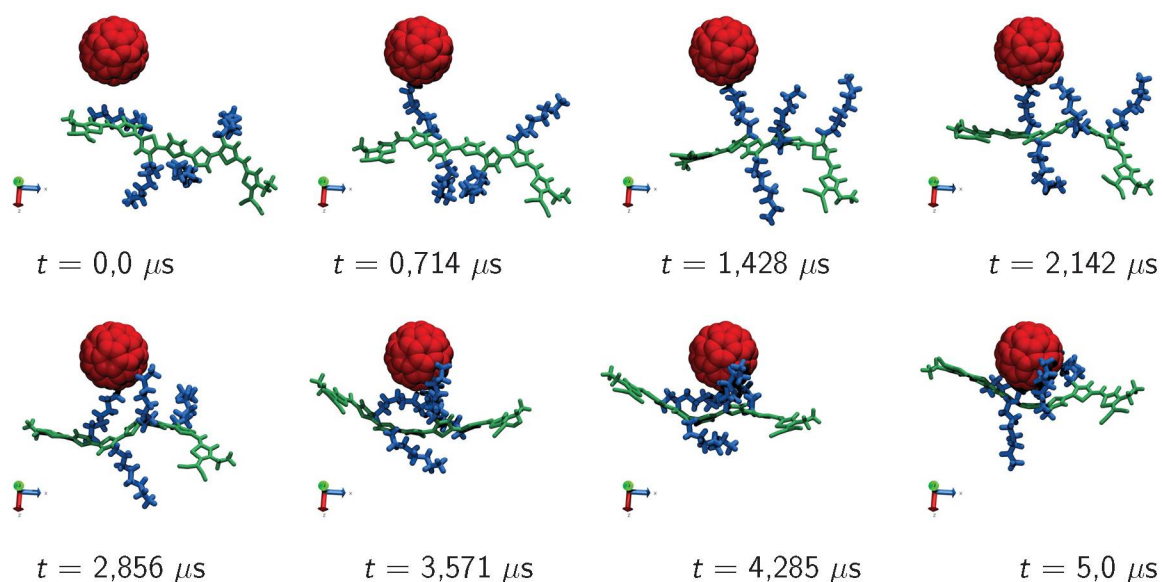


FIGURA 5.5 – Configurações instantâneas da evolução temporal de aproximação entre duas moléculas diferentes. O primeiro contato é realizado por uma das cadeias laterais (de azul) e em seguida pelas outras cadeias laterais, fazendo com que o  $C_{60}$  (esferas vermelhas) seja atraído ou "pescado" em direção à cadeia principal (na cor verde) da molécula DRCN5T.

### 5.3 SIMULAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO

Sobre o procedimento experimental de tratamentos térmicos, Kan *et al.* [127] fala sobre o aquecimento à 120,0 °C em torno de 10,0 min. Este tempo é inviável computacionalmente na escala de tamanho que simulamos. Por outro lado, Alessandri *et al.* [34] comenta que é possível realizá-lo em um tempo computacionalmente viável, porém com temperaturas mais altas que as utilizadas em laboratório. Ainda assim, não é nada trivial fixar uma relação direta entre o tempo de simulação com o tempo real de um TA. Desta forma, escolhemos realizar TAs nas temperaturas 500,0 K, 600,0 K e 700,0 K durante um tempo razoável de alguns nanossegundos de simulação para analisar a possível mudança de morfologia no filme fino que já produzimos via DM.

As simulações dos TAs foram realizadas, partindo da mesma configuração *as-cast*, no *ensemble* NPT durante 360,0 ns com temperaturas iniciais e finais de  $\simeq 298,15$  K. Na Figura 5.6 (a), podemos acompanhar a evolução temporal das temperaturas (controladas pelos algoritmos de Berendsen).

O incremento de temperatura implica no aumento das energias cinéticas, forçando as partículas se "empurrarem" dentro da caixa de simulação. Isto faz com que o volume aumente e, conseqüentemente, o espaço livre para movimentação também aumente. Assim, o material pode se reorganizar e possivelmente formar novas estruturas morfológicas. Uma primeira



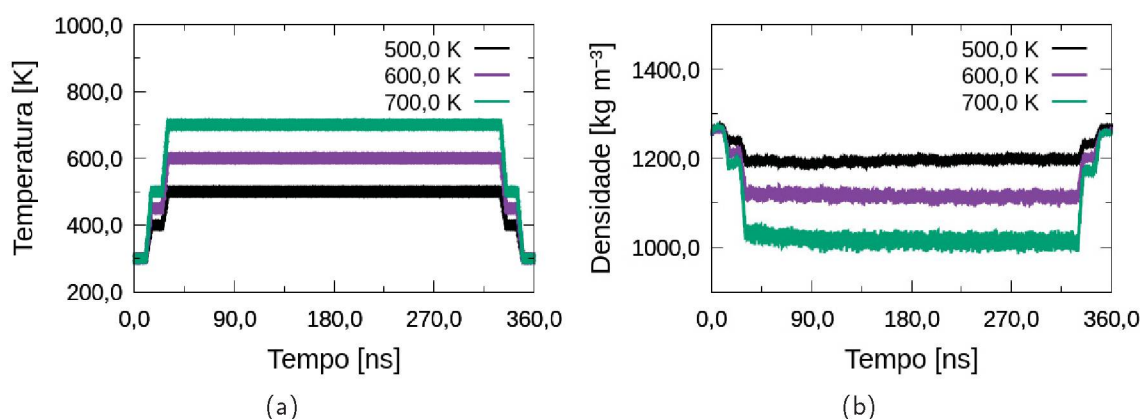


FIGURA 5.6 – Evolução temporal (a) das diferentes temperaturas e (b) densidades de massa da blenda DRCN5T:C<sub>60</sub> durante os tratamentos térmicos. Na metade do tempo de acréscimo/decrécimo linear da temperatura a dinâmica molecular é realizada à temperatura constante durante 10,0 ns para uma termalização neste ponto.

propriedade que observamos é a densidade de massa após o TA (ver a Figura 5.6 (b)). No fim da evaporação de solvente, medimos a densidade de  $\rho \simeq 1268,8 \text{ kg m}^{-3}$ . Para o TA à 500,0 K não pudemos observar diferença significativa. Após o TA à 600,0 K, a densidade final diminuiu para  $\rho \simeq 1258,7 \text{ kg m}^{-3}$  e à 700,0 K para  $\rho \simeq 1257,0 \text{ kg m}^{-3}$ , sugerindo uma saturação na densidade após TAs com temperaturas mais altas. Lembrando mais uma vez que nosso modelo é não-reativo e as ligações não se rompem ao receber grandes energias e, consequentemente, não há reações químicas, mesmo em altas temperaturas. Trata-se de uma limitação do modelo teórico emergente da necessidade de simular sistemas em escalas (de tamanho) maiores. Provavelmente, simulando um sistema reativo, mudanças mais pronunciadas seriam vistas com temperaturas não tão altas quanto usamos aqui. De fato, não estamos interessados nos processos transitórios (ou produtos produzidos durante o TA) que ocorrem antes do equilíbrio final, mas apenas na morfologia resultante obtido após o TA, o que justifica a presente abordagem.

A estruturação do material após a evaporação e após os tratamentos térmicos pôde ser observada através das distribuições radiais de pares (Eq. 3.1) envolvendo os centros de massa dos fulerenos após os tratamentos térmicos e também logo após a evaporação simulada de solvente (*as-cast*). Estes resultados estão apresentados na Figura 5.7. Note que com TAs de temperaturas mais altas induzem o aumento da concentração de moléculas de fulereno na primeira camada de solvatação (primeiro pico). Uma vez que isto acontece, e o volume total (comparado ao volume antes do TA) continua quase invariante, significa que aglomerados estão surgindo após os tratamentos térmicos.

Quando observamos as configurações instantâneas, Figura 5.8, podemos constatar

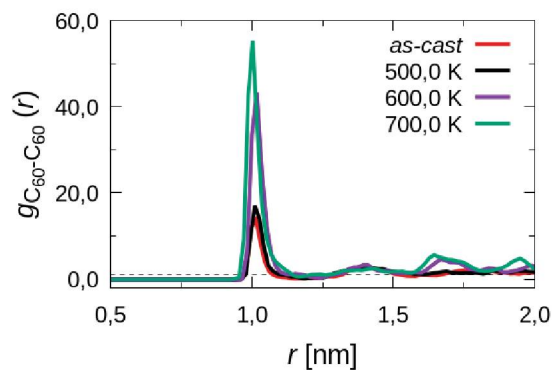


FIGURA 5.7 – Distribuição radial de pares entre centros de massa dos fulerenos ( $C_{60}$ ) nos materiais *as-cast* e após os tratamentos térmicos. A linha tracejada indica  $g_{C_{60}-C_{60}}(r) = 1,0$ .

domínios de fulerenos (consequentemente, também domínios de DRCN5T) se formando ao longo dos TAs. Este efeito é geralmente visto experimentalmente na produção de filmes finos baseados em heterojunções de volume. Para o caso de domínios muito compridos, estes foram reportados na literatura como “*highways*” [128, 131], pois caminhos de percolação ao longo do mesmo material doador/aceitador para os portadores de cargas se formam através destes

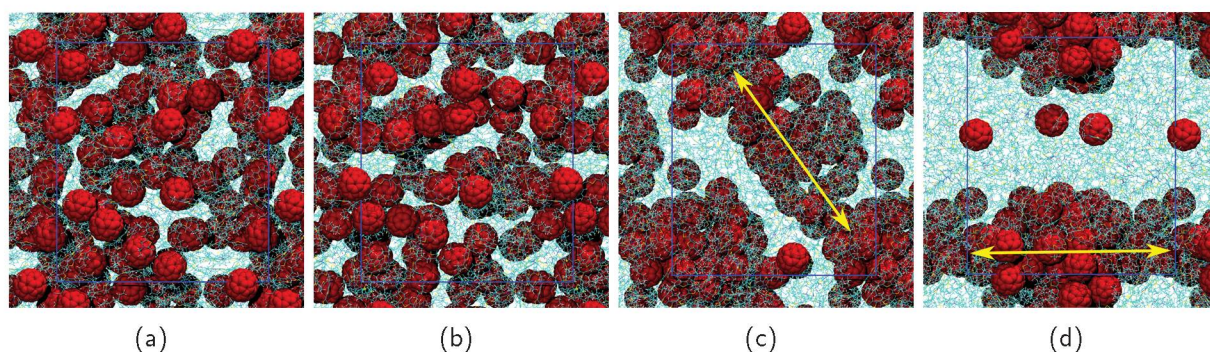


FIGURA 5.8 – Configurações instantâneas da blenda DRCN5T: $C_{60}$  (a) logo após a evaporação simulada de solvente, (b) após o TA de 500,0 K, (c) após 600,0 K e (d) após o TA à 700,0 K. As setas amarelas são exemplos de caminhos mais prováveis para a fotocorrente dentro do material (“*highways*”) e o quadrado azul indica os limites da caixa principal de simulação.

aglomerados, assim como evidenciados pelas setas amarelas nas Figura 5.8 (c) e (d), de *highways* nos fulerenos, por exemplo.

#### 5.4 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS

Durante o estudo do sistema DRCN5T: $C_{60}$ /CHCl<sub>3</sub>, simulamos e calculamos propriedades termodinâmicas do solvente clorofórmio e criamos um filme amorfo da blenda DRCN5T: $C_{60}$

de forma satisfatória. Modificamos a morfologia desta mesma blenda resultante (*as-cast*) através da simulação em dinâmica molecular de tratamentos térmicos. Os resultados obtidos foram significantes e condizentes com resultados reportados na literatura para tal técnica. Nosso objetivo neste estudo foi apenas verificar a modificação morfológica imposta pela técnica de tratamento térmico, além de mostrar que a simulação de evaporação de solvente também é facilmente empregada para filmes finos de pequenas moléculas.



## CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO

Ao longo deste trabalho de doutorado, empregamos alguns métodos computacionais para abordar os problemas físicos ligados aos materiais usados em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Essa abordagem envolveu experimentos computacionais via dinâmica molecular clássica e química quântica. Para isto, empregamos programas já disponíveis (GROMACS 5.1.4, Gaussian 9.0 e VMD 1.9.3), escrevemos algumas rotinas em algumas linguagens de programação e também adaptamos métodos reportados na literatura para nos auxiliar neste estudo. De forma geral, realizamos:

- ✓ a caracterização, simulação e extração de propriedades termodinâmicas de solventes na condição de *bulk*;
- ✓ a produção de filmes finos (de polímeros ou pequenas moléculas) através da evaporação simulada de solvente em diferentes taxas de evaporação e cenários;
- ✓ a previsão das propriedades energéticas, morfológicas e elétricas de filmes finos;
- ✓ e modificações nas morfologias de blendas (ou heterojunções) através de tratamentos térmicos.

Por meio destas etapas conseguimos analisar alguns cenários. Por exemplo, no Capítulo 3, investigamos a influência do solvente aditivo 1,8-diiodooctano na morfologia de polímeros F8T2. Concluímos que este solvente com baixas concentrações iniciais fornece blindagem eletrostática aos enxofres presentes no F8T2, propiciando o surgimento de conformações favoráveis ao aumento do espectro de absorção luminosa para regiões de maiores comprimentos de onda. No Capítulo 4, verificamos as diferentes morfologias do polímero conjugado PTB7-Th proporcionadas por um solvente halogenado e outro não-halogenado (verde). Pudemos observar a existência de diferenças energéticas, morfológicas e elétricas entre os dois casos. Não obstante, o solvente verde mostrou-se tão vantajoso quanto o solvente halogenado (que é tóxico). Por fim, no Capítulo 5, mostramos que a simulação de evaporação de solvente também pode ser empregada em filmes finos de pequenas moléculas, bem como o tratamento térmico pode influenciar significativamente na morfologia final da blenda.

Todos os resultados teórico-computacionais que obtivemos mostraram-se condizentes com a literatura e nos ajudaram a entender alguns efeitos observados em laboratório, além de validar um panorama de métodos computacionais que podem ser facilmente transferíveis a outros sistemas, tais como: sistemas biológicos, líquidos iônicos, produção de material para baterias, sensores químicos, materiais 2-D, etc. Portanto, as simulações de dinâmica molecular implementadas nesta tese mostraram-se efetivas para reproduzir muitas das características dos



filmes preparados em laboratório por colaboradores, prospectando mais uma vez a sinergia que há entre a teoria e experimento. Isso abre a possibilidade de se utilizar esse tipo de simulação como uma forma de explorar a aplicação de novas moléculas, neste caso, como camada ativa de dispositivos fotovoltaicos, antes inclusive de sua síntese em laboratório.

## REFERÊNCIAS

- [1] DIMITROV, S. D.; DURRANT, J. R. Materials design considerations for charge generation in organic solar cells. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 26, n. 1, p. 616–630, 2013. 19
- [2] ZHANG, J.; TAN, H. S.; GUO, X.; FACCHETTI, A.; YAN, H. Material insights and challenges for non-fullerene organic solar cells based on small molecular acceptors. **Nature Energy**, Nature Publishing Group, p. 1, 2018. 19
- [3] SARICIFTCI, N. S.; SMILOWITZ, L.; HEEGER, A. J.; WUDL, F. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 258, n. 5087, p. 1474–1476, 1992. 19
- [4] DUAN, L.; YI, H.; ZHANG, Y.; HAQUE, F.; XU, C.; UDDIN, A. Comparative study of light-and thermal-induced degradation for both fullerene and non-fullerene-based organic solar cells. **Sustainable Energy & Fuels**, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 3, p. 723–735, 2019. 19
- [5] LOU, S. J.; SZARKO, J. M.; XU, T.; YU, L.; MARKS, T. J.; CHEN, L. X. Effects of additives on the morphology of solution phase aggregates formed by active layer components of high-efficiency organic solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 51, p. 20661–20663, 2011. 19
- [6] KREBS, F. C.; GEVORGYAN, S. A.; ALSTRUP, J. A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: model studies, manufacture and operational stability studies. **Journal of Materials Chemistry**, The Royal Society of Chemistry, v. 19, p. 5442–5451, 2009. 19
- [7] PARK, H. J.; KANG, M.-G.; AHN, S. H.; GUO, L. J. A facile route to polymer solar cells with optimum morphology readily applicable to a roll-to-roll process without sacrificing high device performances. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 22, n. 35, 2010. 19
- [8] GALAGAN, Y.; RUBINGH, J.-E. J.; ANDRIESSEN, R.; FAN, C.-C.; BLOM, P. W.; VENSTRA, S. C.; KROON, J. M. ITO-free flexible organic solar cells with printed current collecting grids. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 5, p. 1339–1343, 2011. Special Issue : 3rd International Summit on OPV Stability. 19
- [9] BEAUPRE, S.; LECLERC, M. PCDTBT: en route for low cost plastic solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, The Royal Society of Chemistry, v. 1, p. 11097–11105, 2013. 19
- [10] STOLTZFUS, D. M.; DONAGHEY, J. E.; ARMIN, A.; SHAW, P. E.; BURN, P. L.; MEREDITH, P. Charge generation pathways in organic solar cells: assessing the contribution

from the electron acceptor. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 116, n. 21, p. 12920–12955, 2016. 19

- [11] YU, G.; GAO, J.; HUMMELEN, J. C.; WUDL, F.; HEEGER, A. J. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 270, n. 5243, p. 1789–1791, 1995. 19
- [12] SPANGGAARD, H.; KREBS, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 83, n. 2-3, p. 125–146, 2004. 19
- [13] ZHANG, S.; QIN, Y.; ZHU, J.; HOU, J. Over 14% efficiency in polymer solar cells enabled by a chlorinated polymer donor. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 30, n. 20, p. 1800868, 2018. 19
- [14] CUI, Y.; YAO, H.; HONG, L.; ZHANG, T.; XU, Y.; XIAN, K.; GAO, B.; QIN, J.; ZHANG, J.; WEI, Z. et al. Achieving over 15% efficiency in organic photovoltaic cells via copolymer design. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 31, n. 14, p. 1808356, 2019. 19
- [15] FAN, Q.; SU, W.; WANG, Y.; GUO, B.; JIANG, Y.; GUO, X.; LIU, F.; RUSSELL, T. P.; ZHANG, M.; LI, Y. Synergistic effect of fluorination on both donor and acceptor materials for high performance non-fullerene polymer solar cells with 13.5% efficiency. **Science China Chemistry**, Springer, v. 61, n. 5, p. 531–537, 2018. 19
- [16] ZHANG, H.; YAO, H.; HOU, J.; ZHU, J.; ZHANG, J.; LI, W.; YU, R.; GAO, B.; ZHANG, S.; HOU, J. Over 14% efficiency in organic solar cells enabled by chlorinated nonfullerene small-molecule acceptors. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 30, n. 28, p. 1800613, 2018. 19
- [17] LIU, Q.; JIANG, Y.; JIN, K.; QIN, J.; XU, J.; LI, W.; XIONG, J.; LIU, J.; XIAO, Z.; SUN, K. et al. 18% efficiency organic solar cells. **Science Bulletin**, Elsevier, 2020. 19
- [18] KUKRETI, K.; RATHOD, A. P. S.; KUMAR, B. Recent advancements and overview of organic solar cell. In: **2016 International Conference on Computing, Communication and Automation (ICCCA)**. [S.l.: s.n.], 2016. p. 1539–1544. 20
- [19] PIVRIKAS, A.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTCI, N. S. Influence of processing additives to nano-morphology and efficiency of bulk-heterojunction solar cells: A comparative review. **Solar Energy**, Elsevier, v. 85, n. 6, p. 1226–1237, 2011. 20, 63
- [20] CHANG, L.; LADEMANN, H. W.; BONEKAMP, J.-B.; MEERHOLZ, K.; MOULÉ, A. J. Effect of trace solvent on the morphology of P3HT:PCBM bulk heterojunction solar cells.

**Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 21, n. 10, p. 1779–1787, 2011. 20

- [21] KAWANO, K.; SAKAI, J.; YAHIRO, M.; ADACHI, C. Effect of solvent on fabrication of active layers in organic solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and fullerene derivatives. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, n. 4, p. 514–518, 2009. 20
- [22] AÏCH, R. B.; ZOU, Y.; LECLERC, M.; TAO, Y. Solvent effect and device optimization of diketopyrrolopyrrole and carbazole copolymer based solar cells. **Organic Electronics**, Elsevier, v. 11, n. 6, p. 1053–1058, 2010. 20
- [23] ZHANG, F.; JESPERSEN, K. G.; BJÖRSTRÖM, C.; SVENSSON, M.; ANDERSSON, M. R.; SUNDSTRÖM, V.; MAGNUSSON, K.; MOONS, E.; YARTSEV, A.; INGANÄS, O. Influence of solvent mixing on the morphology and performance of solar cells based on poly-fluorene copolymer/fullerene blends. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 16, n. 5, p. 667–674, 2006. 20
- [24] WANG, W.; SONG, L.; MAGERL, D.; GONZÁLEZ, D. M.; KÖRSTGENS, V.; PHILIPP, M.; MOULIN, J.-F.; MÜLLER-BUSCHBAUM, P. Influence of solvent additive 1,8-octanedithiol on P3HT:PCBM solar cells. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 28, n. 20, p. 1800209, 2018. 20, 64
- [25] EOM, S. H.; PARK, H.; MUJAWAR, S.; YOON, S. C.; KIM, S.-S.; NA, S.-I.; KANG, S.-J.; KHIM, D.; KIM, D.-Y.; LEE, S.-H. High efficiency polymer solar cells via sequential inkjet-printing of PEDOT:PSS and P3HT:PCBM inks with additives. **Organic Electronics**, Elsevier, v. 11, n. 9, p. 1516–1522, 2010. 20, 64
- [26] XIN, H.; KIM, F. S.; JENEKHE, S. A. Highly efficient solar cells based on poly(3-butylthiophene) nanowires. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 130, n. 16, p. 5424–5425, 2008. 20
- [27] LOURENCO JR, O. D.; BENATTO, L.; MARCHIORI, C. F. N.; AVILA, H. C.; YAMAMOTO, N. A.; OLIVEIRA, C. K.; LUZ, M. G. E. da; CREMONA, M.; KOEHLER, M.; ROMAN, L. S. Conformational change on a bithiophene-based copolymer induced by additive treatment: Application in organic photovoltaics. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 121, n. 29, p. 16035–16044, 2017. 20, 51, 53, 58, 61, 62
- [28] SUBIANTO, S.; DUTTA, N.; ANDERSSON, M.; CHOUDHURY, N. R. Bulk heterojunction organic photovoltaics from water-processable nanomaterials and their facile fabrication approaches. **Advances in Colloid and Interface Science**, Elsevier, v. 235, p. 56–69, 2016. 21



- [29] MENEZES, L. C. Wouk de; JIN, Y.; BENATTO, L.; WANG, C.; KOEHLER, M.; ZHANG, F.; ROMAN, L. S. Charge transfer dynamics and device performance of environmentally friendly processed nonfullerene organic solar cells. **ACS Applied Energy Materials**, ACS Publications, v. 1, n. 9, p. 4776–4785, 2018. 21, 86
- [30] SAVIKHIN, V.; JAGADAMMA, L. K.; PURVIS, L. J.; ROBERTSON, I.; OOSTERHOUT, S. D.; DOUGLAS, C. J.; SAMUEL, I. D.; TONEY, M. F. Morphological, chemical, and electronic changes of the conjugated polymer PTB7 with thermal annealing. **IScience**, Elsevier, v. 2, p. 182–192, 2018. 21
- [31] MA, W.; YANG, C.; GONG, X.; LEE, K.; HEEGER, A. J. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 15, n. 10, p. 1617–1622, 2005. 21
- [32] WODO, O.; GANAPATHYSUBRAMANIAN, B. Modeling morphology evolution during solvent-based fabrication of organic solar cells. **Computational Materials Science**, Elsevier, v. 55, p. 113–126, 2012. 21, 70
- [33] LEE, C.-K.; PAO, C.-W. Nanomorphology evolution of P3HT/PCBM blends during solution-processing from coarse-grained molecular simulations. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 118, n. 21, p. 11224–11233, 2014. 21, 53, 70, 91
- [34] ALESSANDRI, R.; UUSITALO, J. J.; VRIES, A. H. de; HAVENITH, R. W.; MARRINK, S. J. Bulk heterojunction morphologies with atomistic resolution from coarse-grain solvent evaporation simulations. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 139, n. 10, p. 3697–3705, 2017. 21, 52, 53, 54, 70, 93
- [35] ABRAHAM, M. J.; MURTOLA, T.; SCHULZ, R.; PÁLL, S.; SMITH, J. C.; HESS, B.; LINDAHL, E. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. **SoftwareX**, v. 1-2, p. 19–25, 2015. 22, 26, 32, 39
- [36] JORGENSEN, W. L.; MAXWELL, D. S.; TIRADO-RIVES, J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 118, n. 45, p. 11225–11236, 1996. 22, 39, 52
- [37] BURKE, K. et al. The ABC of DFT. **Department of Chemistry, University of California**, 2007. 23, 114, 116, 117
- [38] FRISCH, M.; TRUCKS, G.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G.; ROBB, M.; CHEESEMAN, J.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. et al. Gaussian 09, revision a. 02, gaussian. **Inc., Wallingford, CT**, v. 200, 2009. 23

- [39] JORGENSEN, W. L.; JR, R. C. B.; BIGOT, B. Structures and properties of organic liquids: n-butane and 1,2-dichloroethane and their conformation equilibriums. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 103, n. 15, p. 4393–4399, 1981. 23, 39
- [40] JORGENSEN, W. L.; MADURA, J. D.; SWENSON, C. J. Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 106, n. 22, p. 6638–6646, 1984. 23, 52
- [41] JORGENSEN, W. L.; TIRADO-RIVES, J. The OPLS [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 110, n. 6, p. 1657–1666, 1988. 23
- [42] FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications**. 2. ed. San Diego: Academic press, 2002. 638 p. 23, 25, 27, 30, 34, 69
- [43] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer Simulation of Liquids**. [S.l.]: Oxford university press, 2017. 23, 25, 30, 31
- [44] RAPAPORT, D. C. **The Art of Molecular Dynamics Simulation**. [S.l.]: Cambridge university press, 2004. 23, 25
- [45] HANSEN, J.-P.; MCDONALD, I. R. **Theory of simple liquids**. [S.l.]: Elsevier, 1990. 25
- [46] ANDREW, R. L. Molecular modeling principles and applications. **Prentice Hall, London**, 2001. 25, 26, 114
- [47] HOCKNEY, R. W.; EASTWOOD, J. W. **Computer simulation using particles**. Bristol: CRC Press, 1988. 540 p. 25
- [48] SPOEL, D. Van der; LINDAHL, E.; HESS, B. The GROMACS development team, GROMACS user manual, version 4.6.5. **There is no corresponding record for this reference**, 2013. 26, 27, 30, 36, 38, 46
- [49] RYCKAERT, J.-P.; BELLEMANS, A. Molecular dynamics of liquid n-butane near its boiling point. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 30, n. 1, p. 123–125, 1975. 26
- [50] LENNARD-JONES, J. E. Cohesion. **Proceedings of the Physical Society**, v. 43, p. 461, 1931. 27
- [51] JONES, J. E. On the determination of molecular fields. I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 106, p. 441–462, 1924. 27

- [52] \_\_\_\_\_. On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of a gas. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 106, p. 463–477, 1924. 27
- [53] LORENTZ, H. Ueber die anwendung des satzes vom virial in der kinetischen theorie der gase. **Annalen der Physik**, Wiley Online Library, v. 248, n. 1, p. 127–136, 1881. 28
- [54] BERTHELOT, D. Sur le mélange des gaz. **Compt. Rendus**, v. 126, p. 1703–1706, 1898. 28
- [55] EWALD, P. P. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. **Annalen der Physik**, Wiley Online Library, v. 369, n. 3, p. 253–287, 1921. 29
- [56] DARDEN, T.; YORK, D.; PEDERSEN, L. Particle mesh ewald: an  $n \log(n)$  method for ewald sums in large systems. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 98, n. 12, p. 10089–10092, 1993. 30
- [57] HOCKNEY, R. W. **Potential calculation and some applications**. [S.l.], 1970. 31
- [58] SWOPE, W. C.; ANDERSEN, H. C.; BERENS, P. H.; WILSON, K. R. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 76, n. 1, p. 637–649, 1982. 32
- [59] VERLET, L. Computer “experiments” on classical fluids. I. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. **Physical Review**, APS, v. 159, n. 1, p. 98, 1967. 32
- [60] BERENDSEN, H. J.; POSTMA, J. v.; GUNSTEREN, W. F. van; DINOLA, A.; HAAK, J. Molecular dynamics with coupling to an external bath. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 1984. 34, 37, 91
- [61] HARVEY, S. C.; TAN, R. K.-Z.; III, T. E. C. The flying ice cube: velocity rescaling in molecular dynamics leads to violation of energy equipartition. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 19, n. 7, p. 726–740, 1998. 35
- [62] BRAUN, E.; MOOSAVI, S. M.; SMIT, B. Anomalous effects of velocity rescaling algorithms: The flying ice cube effect revisited. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 14, n. 10, p. 5262–5272, 2018. 35
- [63] BUSSI, G.; DONADIO, D.; PARRINELLO, M. Canonical sampling through velocity rescaling. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 126, n. 1, p. 014101, 2007. 35
- [64] WIENER, N. Differential space. **Journal of Mathematical Physics**, v. 2, p. 131, 1923. 35



- [65] NOSÉ, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 81, n. 1, p. 511–519, 1984. 36
- [66] \_\_\_\_\_. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. **Molecular Physics**, Taylor & Francis, v. 52, n. 2, p. 255–268, 1984. 36, 91
- [67] HOOVER, W. G. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions. **Physical Review A**, APS, v. 31, n. 3, p. 1695, 1985. 36, 47, 91
- [68] \_\_\_\_\_. Constant-pressure equations of motion. **Physical Review A**, APS, v. 34, n. 3, p. 2499, 1986. 36
- [69] HESS, B. **Stochastic concepts in molecular simulation**. Tese (Doutorado), 2002. Relation: <<https://www.rug.nl/>> date\_submitted:2002 Rights: University of Groningen. 36, 37
- [70] PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. **Journal of Applied physics**, AIP, v. 52, n. 12, p. 7182–7190, 1981. 38
- [71] MARTYNA, G. J.; TUCKERMAN, M. E.; TOBIAS, D. J.; KLEIN, M. L. Explicit reversible integrators for extended systems dynamics. **Molecular Physics**, Taylor & Francis, v. 87, n. 5, p. 1117–1157, 1996. 38, 47, 91
- [72] TUCKERMAN, M. E.; ALEJANDRE, J.; LÓPEZ-RENDÓN, R.; JOCHIM, A. L.; MARTYNA, G. J. A Liouville-operator derived measure-preserving integrator for molecular dynamics simulations in the isothermal-isobaric ensemble. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, IOP Publishing, v. 39, n. 19, p. 5629, 2006. 38, 47, 91
- [73] YU, T.-Q.; ALEJANDRE, J.; LÓPEZ-RENDÓN, R.; MARTYNA, G. J.; TUCKERMAN, M. E. Measure-preserving integrators for molecular dynamics in the isothermal-isobaric ensemble derived from the liouville operator. **Chemical Physics**, Elsevier, v. 370, n. 1-3, p. 294–305, 2010. 39
- [74] SPOEL, D. V. D.; LINDAHL, E.; HESS, B.; GROENHOF, G.; MARK, A. E.; BERENDSEN, H. J. GROMACS: fast, flexible, and free. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 26, n. 16, p. 1701–1718, 2005. 39
- [75] HESS, B.; KUTZNER, C.; SPOEL, D. V. D.; LINDAHL, E. GROMACS 4: algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. **Journal of Chemical Theory and Computation**, ACS Publications, v. 4, n. 3, p. 435–447, 2008. 39



- [76] CASE, D. A.; CHEATHAM, T. E.; DARDEN, T.; GOHLKE, H.; LUO, R.; MERZ, K. M.; ONUFRIEV, A.; SIMMERLING, C.; WANG, B.; WOODS, R. J. The amber biomolecular simulation programs. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 26, n. 16, p. 1668–1688, 2005. 39
- [77] BROOKS, B. R.; BRUCCOLERI, R. E.; OLAFSON, B. D.; STATES, D. J.; SWAMI-NATHAN, S.; KARPLUS, M. CHARMM: a program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 4, n. 2, p. 187–217, 1983. 39
- [78] GUNSTEREN, W. F. van; BILLETER, S. R.; EISING, A. A.; HÜNENBERGER, P. H.; KRÜGER, P.; MARK, A. E.; SCOTT, W. R.; TIRONI, I. G. Biomolecular simulation: the {GROMOS96} manual and user guide. 1996. 39
- [79] LEVITT, M. ENCAD - energy calculations and dynamics. **Molecular Applications Group: Stanford, CA, and Rehovot, Israel**, 1990. 39
- [80] KAMINSKI, G. A.; FRIESNER, R. A.; TIRADO-RIVES, J.; JORGENSEN, W. L. Evaluation and reparametrization of the OPLS-AA force field for proteins via comparison with accurate quantum chemical calculations on peptides. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 105, n. 28, p. 6474–6487, 2001. 39
- [81] PENCE, H. E.; WILLIAMS, A. **ChemSpider: an online chemical information resource**. [S.I.]: ACS Publications, 2010. 44, 47, 49, 68, 90
- [82] AL-JIMAZ, A. S.; AL-KANDARY, J. A.; ABDUL-LATIF, A.-H. M. Acoustical and excess properties of {chlorobenzene+ 1-hexanol, or 1-heptanol, or 1-octanol, or 1-nonanol, or 1-decanol} at (298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, ACS Publications, v. 52, n. 1, p. 206–214, 2007. 44
- [83] HAYNES, W. M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. [S.I.]: CRC press, 2014. 44, 119
- [84] HUBBARD, W. N.; KNOWLTON, J. W.; HUFFMAN, H. M. Combustion calorimetry of organic chlorine compounds. heats of combustion of chlorobenzene, the dichlorobenzenes and o-and p-chloroethylbenzene. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 58, n. 5, p. 396–402, 1954. 44
- [85] BASAŘOVÁ, P.; SVOBODA, V. Prediction of the enthalpy of vaporization by the group contribution method. **Fluid Phase Equilibria**, Elsevier, v. 105, n. 1, p. 27–47, 1995. 44

- [86] COX, S.; WILLIAMS, D. Representation of the molecular electrostatic potential by a net atomic charge model. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 2, n. 3, p. 304–323, 1981. 45, 65
- [87] SINGH, U. C.; KOLLMAN, P. A. An approach to computing electrostatic charges for molecules. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 5, n. 2, p. 129–145, 1984. 45, 65
- [88] CHIRLIAN, L. E.; FRANCL, M. M. Atomic charges derived from electrostatic potentials: A detailed study. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 8, n. 6, p. 894–905, 1987. 45, 65
- [89] BESLER, B. H.; JR, K. M. M.; KOLLMAN, P. A. Atomic charges derived from semiempirical methods. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 11, n. 4, p. 431–439, 1990. 45, 65
- [90] CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 44, p. 6615–6620, 2008. 45, 117
- [91] WANG, Y.; XIAO, J.; SUZEK, T. O.; ZHANG, J.; WANG, J.; BRYANT, S. H. Pubchem: a public information system for analyzing bioactivities of small molecules. **Nucleic Acids Research**, Oxford University Press, v. 37, n. suppl\_2, p. W623–W633, 2009. 49
- [92] SIEPMANN, J. I.; KARABORNI, S.; SMIT, B. Vapor-liquid equilibria of model alkanes. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 115, n. 14, p. 6454–6455, 1993. 52
- [93] CHEN, B.; MARTIN, M. G.; SIEPMANN, J. I. Thermodynamic properties of the Williams, OPLS-AA, and MMFF94 all-atom force fields for normal alkanes. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 102, n. 14, p. 2578–2586, 1998. 52
- [94] SATO, M.; FUJII, I. **Spin coating process**. [S.l.]: Google Patents, set. 12 1978. US Patent 4,113,492. 53
- [95] VERPLOEGEN, E.; MONDAL, R.; BETTINGER, C. J.; SOK, S.; TONEY, M. F.; BAO, Z. Effects of thermal annealing upon the morphology of polymer-fullerene blends. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 20, n. 20, p. 3519–3529, 2010. 54
- [96] MADEIRA, L.; VITIELLO, S. A. et al. A função radial de distribuição de pares para sistemas lennard-jones bidimensionais. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Sociedade Brasileira de Física, 2012. 59

- [97] YUE, X.; INOUE, A.; LIU, C.-T.; FAN, C. The development of structure model in metallic glasses. **Materials Research**, SciELO Brasil, v. 20, n. 2, p. 326–338, 2017. 60
- [98] LAURENT, A. D.; ADAMO, C.; JACQUEMIN, D. Dye chemistry with time-dependent density functional theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 28, p. 14334–14356, 2014. 61
- [99] ADAMO, C.; JACQUEMIN, D. The calculations of excited-state properties with time-dependent density functional theory. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 42, n. 3, p. 845–856, 2013. 61
- [100] CUI, C.; KERTESZ, M. Two helical conformations of polythiophene, polypyrrole, and their derivatives. **Physical Review B**, APS, v. 40, n. 14, p. 9661, 1989. 62
- [101] COATES, N. E.; HWANG, I.-W.; PEET, J.; BAZAN, G. C.; MOSES, D.; HEEGER, A. J. 1,8-octanedithiol as a processing additive for bulk heterojunction materials: Enhanced photoconductive response. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 93, n. 7, p. 072105, 2008. 64
- [102] HWANG, I.-W.; CHO, S.; KIM, J. Y.; LEE, K.; COATES, N. E.; MOSES, D.; HEEGER, A. J. Carrier generation and transport in bulk heterojunction films processed with 1,8-octanedithiol as a processing additive. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 104, n. 3, p. 033706, 2008. 64
- [103] EASTEAL, A. J.; BACK, P. J.; WOOLF, L. A. PVT property measurements for liquid chlorobenzene and 1,2-dichlorobenzene from (278 to 338) K and (0.1 to 300) MPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, ACS Publications, v. 42, n. 6, p. 1261–1265, 1997. 68
- [104] KUMAR, H.; KUMAR, R.; KUMAR, D. Thermodynamics study of binary liquid mixture of 1-2 dichlorobenzene in tetrahydrofuran at T=303.15 K. **Journal of Pure Applied and Industrial Physics**, v. 1, n. 4, p. 260–277, 2011. 68
- [105] LENGA [edited by] R. E. **The Sigma-Aldrich Library of Chemical Safety Data**. 2. ed. [S.I.]: [Milwaukee, Wis., USA]: Sigma-Aldrich Corp., 1988. 68
- [106] SHUAI, Z.; WANG, L.; SONG, C. **Theory of charge transport in carbon electronic materials**. [S.I.]: Springer Science & Business Media, 2012. 71, 75
- [107] HUTCHISON, G. R.; RATNER, M. A.; MARKS, T. J. Hopping transport in conductive heterocyclic oligomers: reorganization energies and substituent effects. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 127, n. 7, p. 2339–2350, 2005. 72
- [108] WANG, L.; NAN, G.; YANG, X.; PENG, Q.; LI, Q.; SHUAI, Z. Computational methods for design of organic materials with high charge mobility. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 2, p. 423–434, 2010. 72



- [109] MARCUS, R. A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 24, n. 5, p. 966–978, 1956. 72
- [110] HUSH, N. Adiabatic rate processes at electrodes. i. energy-charge relationships. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 28, n. 5, p. 962–972, 1958. 72
- [111] OLIVEIRA, E. F.; LAVARDA, F. C. Reorganization energy for hole and electron transfer of poly (3-hexylthiophene) derivatives. **Polymer**, Elsevier, v. 99, p. 105–111, 2016. 72
- [112] OBERHOFER, H.; REUTER, K.; BLUMBERGER, J. Charge transport in molecular materials: An assessment of computational methods. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 117, n. 15, p. 10319–10357, 2017. 73
- [113] BENATTO, L.; KOEHLER, M. Effects of fluorination on exciton binding energy and charge transport of  $\pi$ -conjugated donor polymers and the ITIC molecular acceptor: A theoretical study. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 123, n. 11, p. 6395–6406, 2019. 73, 75
- [114] VALEEV, E. F.; COROPCEANU, V.; FILHO, D. A. da S.; SALMAN, S.; BRÉDAS, J.-L. Effect of electronic polarization on charge-transport parameters in molecular organic semiconductors. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 128, n. 30, p. 9882–9886, 2006. 73
- [115] GORELSKY, S. Aomix: Program for molecular orbital analysis, version 6.80, university of ottawa, 2013. **There is no corresponding record for this reference.**[Google Scholar], 2014. 73
- [116] BRÉDAS, J.-L.; CALBERT, J. P.; FILHO, D. da S.; CORNIL, J. Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Acad Sciences, v. 99, n. 9, p. 5804–5809, 2002. 73
- [117] BENATTO, L.; MARCHIORI, C. F.; ARAUJO, C. M.; KOEHLER, M. Molecular origin of efficient hole transfer from non-fullerene acceptors: insights from first-principles calculations. **Journal of Materials Chemistry C**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 39, p. 12180–12193, 2019. 75
- [118] TOMÉ, T.; OLIVEIRA, M. J. de. **Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade**. [S.I.]: EdUSP, 2014. 75
- [119] NEWHAM, C.; ROSENBLATT, B. **Learning the bash shell: Unix shell programming**. [S.I.]: "O'Reilly Media, Inc.", 2005. 78



- [120] DUIN, A. C. T. van; DASGUPTA, S.; LORANT, F.; GODDARD, W. A. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 41, p. 9396–9409, 2001. 80
- [121] SENFTLE, T. P.; HONG, S.; ISLAM, M. M.; KYLASA, S. B.; ZHENG, Y.; SHIN, Y. K.; JUNKERMEIER, C.; ENGEL-HERBERT, R.; JANIK, M. J.; AKTULGA, H. M. et al. The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions. **npj Computational Materials**, Nature Publishing Group, v. 2, p. 15011, 2016. 80
- [122] WILLIAMS, T.; KELLEY, C.; BROKER, H.; CAMPBELL, R. J.; CUNNINGHAM, D.; DENHOLM, G.; ELBER, R.; FEARICK, C.; GRAMMES, L.; HART, L. et al. **Gnuplot 5.2. 2: An Interactive Plotting Program**. 2017. 83
- [123] MARCHIORI, C. F.; YAMAMOTO, N. A.; MATOS, C. F.; KUJALA, J.; MACEDO, A. G.; TUOMISTO, F.; ZARBIN, A. J.; KOEHLER, M.; ROMAN, L. S. Annealing effect on donor-acceptor interface and its impact on the performance of organic photovoltaic devices based on PSiF-DBT copolymer and C<sub>60</sub>. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 106, n. 13, p. 39\_1, 2015. 84
- [124] MOTT, N. F.; GURNEY, R. W. Electronic processes in ionic crystals. Clarendon Press, 1948. 85
- [125] GIRIFALCO, L. Molecular properties of fullerene in the gas and solid phases. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 96, n. 2, p. 858–861, 1992. 89
- [126] TIRONI, I. G.; GUNSTEREN, W. F. V. A molecular dynamics simulation study of chloroform. **Molecular Physics**, Taylor & Francis, v. 83, n. 2, p. 381–403, 1994. 90
- [127] KAN, B.; LI, M.; ZHANG, Q.; LIU, F.; WAN, X.; WANG, Y.; NI, W.; LONG, G.; YANG, X.; FENG, H. et al. A series of simple oligomer-like small molecules based on oligothiophenes for solution-processed solar cells with high efficiency. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 137, n. 11, p. 3886–3893, 2015. 91, 93
- [128] LONG, G.; WU, B.; SOLANKI, A.; YANG, X.; KAN, B.; LIU, X.; WU, D.; XU, Z.; WU, W.-R.; JENG, U.-S. et al. New insights into the correlation between morphology, excited state dynamics, and device performance of small molecule organic solar cells. **Advanced Energy Materials**, Wiley Online Library, v. 6, n. 22, p. 1600961, 2016. 91, 95
- [129] RUOFF, R.; TSE, D. S.; MALHOTRA, R.; LORENTS, D. C. Solubility of fullerene (c60) in a variety of solvents. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 97, n. 13, p. 3379–3383, 1993. 92

- [130] MACHUI, F.; LANGNER, S.; ZHU, X.; ABBOTT, S.; BRABEC, C. J. Determination of the P3HT:PCBM solubility parameters via a binary solvent gradient method: Impact of solubility on the photovoltaic performance. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 100, p. 138–146, 2012. 92
- [131] UMEYAMA, T.; IMAHORI, H. Carbon nanotube-modified electrodes for solar energy conversion. **Energy & Environmental Science**, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 1, p. 120–133, 2008. 95
- [132] SAKURAI, J. J.; NAPOLITANO, J. et al. **Modern quantum mechanics**. [S.I.]: Pearson Harlow, 2014. 114
- [133] ATKINS, P.; PAULA, J. D. **Physical Chemistry: Thermodynamics, structure, and change 8th ed.** [S.I.]: Oxford: Oxford University Press, 2006. 114
- [134] SMITH, J. S.; ISAYEV, O.; ROITBERG, A. E. Ani-1: an extensible neural network potential with dft accuracy at force field computational cost. **Chemical science**, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 4, p. 3192–3203, 2017. 114
- [135] SAMULTSEV, D. O.; SEMENOV, V. A.; KRIVDIN, L. B. On the accuracy of the gao-dft calculation of  $^{15}\text{N}$  nmr chemical shifts of the nitrogen-containing heterocycles—a gateway to better agreement with experiment at lower computational cost. **Magnetic Resonance in Chemistry**, Wiley Online Library, v. 52, n. 5, p. 222–230, 2014. 114
- [136] TAO, S. X.; CAO, X.; BOBBERT, P. A. Accurate and efficient band gap predictions of metal halide perovskites using the dft-1/2 method: Gw accuracy with dft expense. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 1–9, 2017. 114
- [137] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, Wiley Online Library, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. 114
- [138] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. 115
- [139] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. 115, 116
- [140] BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993. 117
- [141] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, APS, v. 37, n. 2, p. 785, 1988. 117

- [142] CRAMER, C. J.; BICKELHAUPT, F. Essentials of computational chemistry. **Angewandte Chemie-international Edition in English**, Vch Verlagsgesellschaft, v. 42, n. 4, p. 381–381, 2003. 117
- [143] BINKLEY, J. S.; POPLE, J. A.; HEHRE, W. J. Self-consistent molecular orbital methods. 21. small split-valence basis sets for first-row elements. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 102, n. 3, p. 939–947, 1980. 117
- [144] GORDON, M. S.; BINKLEY, J. S.; POPLE, J. A.; PIETRO, W. J.; HEHRE, W. J. Self-consistent molecular-orbital methods. 22. small split-valence basis sets for second-row elements. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 104, n. 10, p. 2797–2803, 1982. 117
- [145] PIETRO, W. J.; FRANCL, M. M.; HEHRE, W. J.; DEFREES, D. J.; POPLE, J. A.; BINKLEY, J. S. Self-consistent molecular orbital methods. 24. supplemented small split-valence basis sets for second-row elements. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 104, n. 19, p. 5039–5048, 1982. 117
- [146] CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 128, n. 8, p. 084106, 2008. 117
- [147] KÖRZDÖRFER, T.; BRÉDAS, J.-L. Organic electronic materials: recent advances in the DFT description of the ground and excited states using tuned range-separated hybrid functionals. **Accounts of Chemical Research**, ACS Publications, v. 47, n. 11, p. 3284–3291, 2014. 117
- [148] FEW, S.; FROST, J. M.; KIRKPATRICK, J.; NELSON, J. Influence of chemical structure on the charge transfer state spectrum of a polymer: fullerene complex. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 118, n. 16, p. 8253–8261, 2014. 117
- [149] BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. I. the effect of the exchange-only gradient correction. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 96, n. 3, p. 2155–2160, 1992. 117
- [150] GILL, P. M.; JOHNSON, B. G.; POPLE, J. A.; FRISCH, M. J. The performance of the Becke-Lee-Yang-Parr (B-LYP) density functional theory with various basis sets. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 197, n. 4-5, p. 499–505, 1992. 117
- [151] STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F.; CHABALOWSKI, C.; FRISCH, M. J. *Ab initio* calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1994. 117

- [152] RICCA, A.; JR, C. W. B. Successive H<sub>2</sub>O binding energies for Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup>. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 99, n. 22, p. 9003–9007, 1995. 117
- [153] SOSA, C.; LEE, C. Density functional description of transition structures using nonlocal corrections. silylene insertion reactions into the hydrogen molecule. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 98, n. 10, p. 8004–8011, 1993. 117
- [154] ENGEL, E.; DREIZLER, R. M. **Density functional theory**. [S.l.]: Springer, 2013. 117
- [155] MULLIKEN, R. S. Electronic structures of molecules XI. Electroaffinity, molecular orbitals and dipole moments. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 3, n. 9, p. 573–585, 1935. 118
- [156] \_\_\_\_\_. Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 23, n. 10, p. 1833–1840, 1955. 118
- [157] \_\_\_\_\_. Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 23, n. 10, p. 1841–1846, 1955. 118
- [158] WATKINS, E. K.; JORGENSEN, W. L. Perfluoroalkanes: Conformational analysis and liquid-state properties from *ab initio* and Monte Carlo calculations. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 105, n. 16, p. 4118–4125, 2001. 120



## APÊNDICE A - ESTUDOS COMPLEMENTARES

### A.1 CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT<sup>1</sup>) é um método de química quântica (usando mecânica quântica) que consiste em calcular propriedades relacionadas à estruturas eletrônicas de sistemas contendo muitos corpos através de funcionais (funções que dependem de outras funções). Neste caso, tais propriedades dependem da densidade eletrônica que, por sua vez, é uma função dependente das posições dos elétrons. Esta teoria originou-se do problema de custo computacional tido elevado dos métodos *ab initio* que consideram, nos cálculos, as funções de onda de todos os elétrons do sistema. Como exemplo temos o método de Hartree-Fock (HF) e seus derivados. Nesses métodos, a equação de Schrödinger é resolvida através de métodos aproximativos, como o método variacional ou o perturbativo [46, 132, 133], uma vez que a solução exata desta equação não é trivial.

Por outro lado, a DFT, por si só, não é suficientemente precisa por ter problemas na descrição de algumas propriedades. Por exemplo, interação intermolecular (forças de van der Waals), estados de transição, energia potencial de superfícies, etc. Então, muitos esforços vêm sendo feitos nas últimas duas décadas para suprir esta deficiência no método, tais como o aprimoramento dos seus funcionais com a adição de novos termos. Através destes aprimoramentos, a DFT tornou-se bastante popular e versátil nos últimos anos no cenário de cálculos de primeiros princípios, pois este método proporciona um excelente balanço entre precisão e custo computacional [134–136].

Outra otimização computacional realizada nos métodos de primeiros princípios é a conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer [137], onde os movimentos dos elétrons e dos núcleos são separados. Como os elétrons possuem massa muito menor que os núcleos, eles se movimentam muito mais rápidos e os núcleos são tidos como pontos fixos. Em outras palavras, a parte nuclear é desacoplada da parte eletrônica na equação de Schrödinger independente do tempo, como nos métodos baseados nos teoremas variacionais; o método de Hückel [37] e o método de HF [37]. No método de HF, por exemplo, cada elétron é representado por uma função de onda, levando a um sistema de  $3N$  integrais, onde  $N$  é o número de elétrons. Para sistemas com muitas partículas, este método torna-se desvantajoso pela quantidade de cálculos e impreciso, pela desconsideração do termo de troca e correlação eletrônica. Outros métodos mais precisos, usam como base o método HF no início dos cálculos e depois implementam a correlação eletrônica. Estes são conhecidos como métodos Pós-Hartree-Fock.

O método de DFT surgiu como alternativa ao método de HF, com intuito de agilizar

---

<sup>1</sup>Derivado do termo em inglês, *Density Functional Theory*.

os cálculos. A energia nesse método é dependente da densidade eletrônica total, dada pela expressão

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2, \quad (\text{A.1})$$

ao invés de funções de onda de todos os elétrons. Agora o cálculo da energia trata-se de apenas uma função de 3 coordenadas (caso tridimensional). Na Eq. (A.1),  $N$  é a quantidade de elétrons e  $\Psi_i(\vec{r})$  é a função de onda multi-eletrônica referente a  $\vec{r}$ .

Nos estudos de P. Hohenberg e W. Kohn (HK) [138] foram definidos os seguintes teoremas:

**Teorema 1:** “A densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$  de um sistema eletrônico sob a ação de um potencial externo  $v(\vec{r})$  determina este potencial de forma única (a menos de uma constante aditiva)”;

**Teorema 2:** “Havendo qualquer aproximação na densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , a energia total será sempre maior ou igual a energia do estado fundamental”.

Em função da densidade eletrônica total, Eq. (A.1), W. Kohn e L. J. Sham (KS) [139] empregaram os teoremas acima para obter o potencial externo ao qual o sistema está sujeito, dado por

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{xc}, \quad (\text{A.2})$$

onde,

$$E_T = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i(1) | \nabla_i^2 | \Psi_i(1) \rangle \quad (\text{energia cinética dos elétrons}), \quad (\text{A.3a})$$

$$E_V = - \sum_{\alpha} \int \frac{Z_{\alpha} \rho(1)}{r_{1\alpha}} dv_1 \quad (\text{interações elétron-núcleo}), \quad (\text{A.3b})$$

$$E_J = +\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \quad (\text{repulsão elétron-elétron}). \quad (\text{A.3c})$$

Os termos  $E_V$ ,  $E_J$  e  $E_{xc}$  da Eq. (A.2) estão relacionados com o potencial externo e os termos  $E_T$ ,  $E_V$  e  $E_J$  são clássicos. O termo  $E_{xc}$  é o potencial de troca e correlação (não-clássico).

Kohn e Sham também demonstraram como obter os chamados orbitais KS, no qual, a partir do teorema variacional, define-se um limite inferior para a energia  $E_v(\rho'(r)) \geq E_0$ , ou seja, através de uma aproximação na densidade eletrônica,  $\rho'(r)$ , a energia total será sempre

maior ou igual a energia do estado fundamental,  $E_0$ . Trata-se do segundo teorema de HK. Fazendo ajustes no parâmetro variacional, ajusta-se o funcional  $E$  encontrando os orbitais KS que o minimize, através de

$$E_i \Psi_i(1) = F_{KS} \Psi_i(1) . \quad (A.4)$$

O operador KS é definido como

$$F_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \sum_{j=1}^N J_j(1) + V_{xc}(1) , \quad (A.5)$$

onde o termo  $J_j$  é o operador de Coulomb e o último termo,  $V_{xc}$ , é o operador de troca e correlação, que pode ser obtido através de

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} . \quad (A.6)$$

Para obter  $V_{xc}$  é preciso ter o funcional de troca e correlação  $E_{xc}(\rho)$ , que não é conhecido. Porém ele pode ser calculado através de aproximações. Por exemplo, através da Aproximação de Densidade Local (LDA<sup>2</sup>) [37, 139], expressa por

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho] d^3 r , \quad (A.7)$$

onde,  $\epsilon_{xc}$  é a energia de troca e correlação de um elétron em um gás uniforme de elétrons com densidade  $\rho(\vec{r})$ . Este termo de troca e correlação é separado em outros dois termos, um de troca,  $\epsilon_x$ , e um termo de correlação,  $\epsilon_c$ . Este último não pode ser determinado corretamente. Uma vez que a densidade eletrônica está longe de ser uniforme essa aproximação resultará em valores imprecisos de energias.

Uma outra aproximação, aprimorada a partir da LDA, para calcular de forma mais precisa o funcional  $E_{xc}(\rho)$  é a Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA<sup>3</sup>) [37], expresso por

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho, \nabla \rho] d^3 r . \quad (A.8)$$

Atualmente existem muitos funcionais do tipo GGA, e os mais empregados são conhecidos como híbridos, pois utilizam frações de energias de troca calculadas no método de HF

<sup>2</sup>Acrônimo derivado do termo em inglês, *Local Density Approximation*.

<sup>3</sup>Acrônimo derivado do termo em inglês, *Generalized Gradient Approximation*.

e parâmetros experimentais, como é o caso do funcional **B3LYP**<sup>4</sup>. Esse funcional contém os funcionais do tipo GGA, desenvolvido por Becke (B) [140], um termo de correlação, desenvolvido por Lee, Yang e Parr (LYP) [141] e 3 parâmetros empíricos que ajudam na performance (3) do algoritmo de autoconsistência [140, 142]. De forma resumida, o processo de autoconsistência busca encontrar, de forma iterativa, a densidade eletrônica do estado fundamental que satisfaça a Eq. (A.4). Inicialmente, atribui-se uma densidade inicial  $\rho_{\text{inicial}}$ . Esta densidade resultará numa distribuição de orbitais que, por sua vez, irá resultar em uma nova densidade eletrônica  $\rho_{\text{resultante}}$ , através da Eq. (A.1). Se a densidade  $\rho_{\text{inicial}}$  for igual a  $\rho_{\text{resultante}}$ , a energia do estado fundamental foi encontrada. Do contrário, a densidade resultante é tida como densidade inicial e uma nova etapa de iteração do algoritmo de autoconsistência é iniciada.

Nos estudos desta tese empregamos o funcional B3LYP e os conjuntos de funções base 3-21G(d,p) [143–145] e 6-31G(d,p) [143, 144], ou 3-21G\*\* e 6-31G\*\*, respectivamente. Estas funções base indicam quantas e onde serão aplicadas as distribuições eletrônicas, neste caso, representadas por gaussianas. Por exemplo, o conjunto de funções base 3-21G(d,p) emprega “3” distribuições gaussianas para representar os orbitais de caroço de cada átomo. O orbital de valência é dividido em duas partes, uma contendo “2” gaussianas e a outra “1” gaussianas. A notação “(d,p)” ou “\*\*” indica a consideração de função de polarização tanto nos átomos pesados quanto nos hidrogênios. A mesma descrição vale para a segunda função base. Na qual, são consideradas 6 gaussianas nos orbitais de caroço, 3 em uma parte e 1 na outra parte do orbital de valência.

Em alguns casos empregamos também o funcional  $\omega$ B97XD [90, 146] que, de certa forma, é mais completo que o funcional B3LYP, com a diferença de que este novo funcional inclui termos de correções de longo alcance e de dispersão empírica que minimiza o erro de deslocalização [147, 148]. Os dois funcionais citados acima foram escolhidos porque o primeiro, o B3LYP, é um dos mais empregados atualmente na previsão de distribuições eletrônicas de pequenas moléculas. O segundo funcional foi escolhido tendo em vista o emprego em polímeros, uma vez que neste funcional as interações de longo alcance são contempladas. Em outras palavras, as interações intramoleculares não-covalentes serão melhor descritas no funcional  $\omega$ B97XD. Empregamos nesse funcional os mesmos conjuntos de funções base citadas acima. Para mais discussões sobre os métodos de DFT e aplicabilidade veja as referências [37, 142, 149–154].

<sup>4</sup>Acrônimo derivado do termo Becke, *three-parameter*, Lee-Yang-Parr.



## A.2 SOLVENTE CB NO MODELO DE TODOS OS ÁTOMOS

Antes de considerarmos o modelo de átomos unidos, verificamos primeiramente, para o clorobenzeno apenas, a influência de diferentes parametrizações providas de cálculos de DFT para testar a validade desses valores, conjuntamente com os disponíveis na tabela OPLS, ainda no modelo de todos os átomos (Figura 3.1 (a)). Com o sucesso desta validação caracterizamos o CB e o DIO no modelo UA.

Diferentes conjuntos de funções base e o funcional híbrido B3LYP com base no DFT foram empregados neste estudo. A intenção é obter, nesses cálculos, a otimização de geometria molecular do clorobenzeno no modelo de todos os átomos (CB-AA). As cargas atômicas parciais resultantes, neste caso, no formalismo de Mulliken [155–157], estão apresentadas na Tabela A.1. O formalismo de Mulliken descreve a população atômica através da teoria de combinação linear de orbitais atômicos (ou *Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO)), proposto por Robert Sanderson Mulliken em 1935.

Realizamos, então, três simulações consecutivas em DM (similares as do CB-UA apresentado no texto principal) empregando os resultados do DFT (ver a Tabela A.1) e parâmetros advindos do OPLS (Tabela A.2). Dos resultados da DM pudemos perceber que os sistemas simulados alcançaram o equilíbrio termodinâmico antes mesmo da metade do primeiro nanossegundo de DM no *ensemble* NPT, como mostra a Figura A.1, por exemplo. De fato, esse comportamento já era esperado, uma vez que trata-se de moléculas simples e pequenas, sem cadeias laterais. O volume decresce rapidamente sob influência da compressão que, para o CB,

TABELA A.1 – Cargas atômicas parciais, no formalismo de Mulliken, obtidas através de cálculos de DFT utilizando diferentes bases no funcional B3LYP. Uma ênfase é dada nas cargas do cloro, pois há inversão de sinal com o uso de bases mais complexas.

Átomo	3-21G	3-21G(d)	3-21G(d,p)	6-31G	6-31G(d)	6-31G(d,p)
Cl	+0,079967	+0,025832	+0,028595	+0,057358	-0,028466	-0,027058
C(Cl)	-0,259029	-0,156833	-0,182943	-0,233473	-0,064668	-0,092937
C	-0,157315	-0,172402	-0,086944	-0,094814	-0,128057	-0,068895
H	+0,218136	+0,213516	+0,137690	+0,158577	+0,155095	+0,110007
C	-0,177051	-0,177031	-0,099911	-0,123876	-0,126763	-0,082861
H	+0,200469	+0,197909	+0,123596	+0,138816	+0,140692	+0,096597
C	-0,185971	-0,187401	-0,114197	-0,117018	-0,126085	-0,082675
H	+0,196555	+0,194417	+0,119684	+0,135727	+0,137283	+0,092973
C	-0,177051	-0,177031	-0,099911	-0,123876	-0,126763	-0,082861
H	+0,200469	+0,197909	+0,123596	+0,138816	+0,140692	+0,096597
C	-0,157315	-0,172402	-0,086944	-0,094814	-0,128057	-0,068895
H	+0,218136	+0,213516	+0,137690	+0,158577	+0,155095	+0,110007

TABELA A.2 – Valores adaptados da tabela OPLS para parametrização da molécula de CB no modelo AA.

Material	nome OPLS	identificação	massa [u]	carga [e]	$\sigma_{ij}$ [nm]	$\varepsilon_{ij}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
CB-AA	opls_1012	CIC	35,453	-0,090	0,340	1,255
	opls_1013	CC1	12,011	0,090	0,355	0,293
	opls_1014	CC2	12,011	-0,115	0,355	0,293
	opls_1015	HC	1,008	0,115	0,242	0,125

é de  $7,45 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$  [83] à temperatura ambiente e pressão de 1,01325 bar. Observa-se também que a energia total média por molécula decai rapidamente de  $96,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  para aproximadamente  $85,39 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A partir deste valor a energia continua quase constante, com apenas pequenas flutuações, o que indica o equilíbrio térmico. As respectivas propriedades termodinâmicas temperatura ( $T$ ), densidade de massa ( $\rho$ ), energia interna total por molécula ( $E_{\text{tot}}$ ) e variação de entalpia de vaporização ( $\Delta H_{\text{vap}}$ ) estão expostas na Tabela A.3. Os melhores resultados estão ordenados de cima para baixo. Chegamos a esta conclusão comparando-os com os valores experimentais médios disponíveis na literatura. Tais valores são  $\rho = 1103,19 \text{ kg m}^{-3}$  e  $\Delta H_{\text{vap}} = 39,43 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

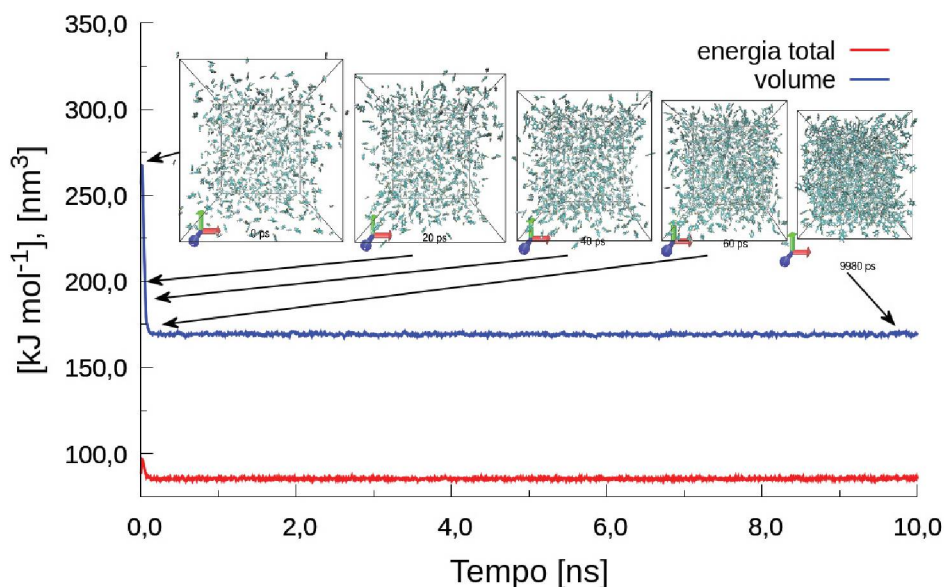


FIGURA A.1 – Evolução temporal da energia interna total por molécula e volume do solvente CB-AA no *ensemble* NPT (parâmetros do OPLS, incluindo as cargas atômicas parciais). O sistema contém 1000 moléculas à pressão de 1,01325 bar (1,0 atm) e temperatura média de 298,188 K. As quatro primeiras imagens dentro do gráfico são configurações instantâneas dos momentos iniciais (antes da termalização) e a quinta imagem, do momento final de simulação (após a termalização), como indicam as setas. O termostato de Nosé-Hoover e o barostato MTTK foi utilizado para controlar a temperatura e pressão, respectivamente.

TABELA A.3 – Temperatura, densidade de massa, energia total e variação de entalpia de vaporização obtidas da DM no *ensemble* NPT para um conjunto de 1000 moléculas de CB com cargas atômicas parciais obtidas de diferentes funções de base. Os valores  $E_{\text{tot}}$  e  $\Delta H_{\text{vap}}$  são energias médias por molécula de CB.

Origem das cargas	$T$ [K]	$\rho$ [kg m <sup>-3</sup> ]	$E_{\text{tot}}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_{\text{vap}}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
OPLS	298,188	1105,030	85,384	38,702
6-31G(d,p)	298,198	1105,300	46,281	36,337
3-21G(d,p)	298,127	1122,080	46,981	42,444
6-31G(d)	297,962	1123,210	47,237	40,808
6-31G	298,213	1124,790	47,726	43,866
3-21G(d)	297,986	1175,040	45,886	52,458
3-21G	298,147	1182,160	45,565	56,419

O cálculo da entalpia foi feito da seguinte maneira. Sabendo que ela é dada por  $H = E_{\text{total}} + pV$ , tanto no estado gasoso<sup>5</sup> quanto no estado líquido à mesma temperatura. É possível então, obtermos a variação desta propriedade através de

$$\Delta H_{\text{vap}} = H_{\text{gás}} - H_{\text{liq.}} \quad (\text{A.9})$$

Entretanto, a energia intermolecular do gás pode ser desprezada [158]. Porém, em vez disto, para simular o gás, consideramos uma molécula apenas no *ensemble* NVT sem PBC para evitar a interação dela com sua própria imagem e garantir que os dois estados da matéria estejam na mesma temperatura. Temos também que para um gás ideal,  $pV = RT$ . Aplicando estas considerações, a equação acima torna-se

$$\Delta H_{\text{vap}} = [E_{\text{total}} + RT]_{\text{gás}} - H_{\text{liq.}} \quad (\text{A.10})$$

onde,  $R$  é constante dos gases e  $T$  é a temperatura.

Comparando os nossos resultados obtidos com a média dos resultados experimentais que encontramos, percebemos que a melhor parametrização para o CB-AA é aquela em que as cargas parciais advém diretamente do OPLS, já embutida no pacote GROMACS, apesar das boas aproximações nos valores quando foi utilizado a base 6-31G(d,p). Para as outras bases a densidade vai aumentando conforme empregamos bases mais simples. De fato, a carga atômica parcial negativa do cloro para bases mais pesadas (complexas), como esperado, renderam resultados mais confiáveis nas propriedades macroscópicas, uma vez que estas bases mais pesadas se diferenciam das outras pela melhor descrição da polarização dos átomos. Entretanto, para este caso do CB no modelo AA os dados do OPLS (cargas atômicas parciais) mostraram-se a melhor opção, seguidos dos valores das otimizações na base 6-31G(d,p) e 3-21G(d,p). Por

<sup>5</sup>Computacionalmente, trata-se do *ensemble* NVE sem PBC.

outro lado, para o caso do CB-UA, que é nosso alvo, o resultado é ligeiramente diferente, como visto no texto principal. Neste caso, foi visto que os valores de cargas parciais advindos de nossos cálculos em DFT renderam melhores propriedades. Tal mudança é proveniente da consideração de cargas no formalismo ESP, que fornece uma melhor previsão da distribuição de cargas.